

報告番号 甲 第 2915 号

Al-Li合金の高圧力処理と
その弾性係数の変化に関する研究

酒 井 克 彦

第1章 序

1.1 研究の背景と目的	1
1.2 研究の意義	2
1.3 研究の範囲と対象	3

第2章 研究の概要

2.1 研究の目的	4
2.2 研究の手法	5

Al-Li合金の高圧力処理とその弾性係数の変化に関する研究

2.3 研究の成果	6
2.4 研究の結論	7
2.5 研究の展望	8
2.6 研究の参考文献	9
2.7 研究の謝辞	10
2.8 研究の発表履歴	11
2.9 研究の著作権	12
2.10 研究のお問い合わせ	13
2.11 研究の問い合わせ先	14
2.12 研究の問い合わせ先	15
2.13 研究の問い合わせ先	16
2.14 研究の問い合わせ先	17
2.15 研究の問い合わせ先	18
2.16 研究の問い合わせ先	19
2.17 研究の問い合わせ先	20
2.18 研究の問い合わせ先	21
2.19 研究の問い合わせ先	22
2.20 研究の問い合わせ先	23
2.21 研究の問い合わせ先	24
2.22 研究の問い合わせ先	25
2.23 研究の問い合わせ先	26
2.24 研究の問い合わせ先	27
2.25 研究の問い合わせ先	28
2.26 研究の問い合わせ先	29
2.27 研究の問い合わせ先	30
2.28 研究の問い合わせ先	31
2.29 研究の問い合わせ先	32
2.30 研究の問い合わせ先	33
2.31 研究の問い合わせ先	34
2.32 研究の問い合わせ先	35
2.33 研究の問い合わせ先	36
2.34 研究の問い合わせ先	37
2.35 研究の問い合わせ先	38
2.36 研究の問い合わせ先	39
2.37 研究の問い合わせ先	40
2.38 研究の問い合わせ先	41
2.39 研究の問い合わせ先	42
2.40 研究の問い合わせ先	43
2.41 研究の問い合わせ先	44
2.42 研究の問い合わせ先	45
2.43 研究の問い合わせ先	46
2.44 研究の問い合わせ先	47
2.45 研究の問い合わせ先	48
2.46 研究の問い合わせ先	49
2.47 研究の問い合わせ先	50
2.48 研究の問い合わせ先	51
2.49 研究の問い合わせ先	52
2.50 研究の問い合わせ先	53
2.51 研究の問い合わせ先	54
2.52 研究の問い合わせ先	55
2.53 研究の問い合わせ先	56
2.54 研究の問い合わせ先	57
2.55 研究の問い合わせ先	58
2.56 研究の問い合わせ先	59
2.57 研究の問い合わせ先	60
2.58 研究の問い合わせ先	61
2.59 研究の問い合わせ先	62
2.60 研究の問い合わせ先	63
2.61 研究の問い合わせ先	64
2.62 研究の問い合わせ先	65
2.63 研究の問い合わせ先	66
2.64 研究の問い合わせ先	67
2.65 研究の問い合わせ先	68
2.66 研究の問い合わせ先	69
2.67 研究の問い合わせ先	70
2.68 研究の問い合わせ先	71
2.69 研究の問い合わせ先	72
2.70 研究の問い合わせ先	73
2.71 研究の問い合わせ先	74
2.72 研究の問い合わせ先	75
2.73 研究の問い合わせ先	76
2.74 研究の問い合わせ先	77
2.75 研究の問い合わせ先	78
2.76 研究の問い合わせ先	79
2.77 研究の問い合わせ先	80
2.78 研究の問い合わせ先	81
2.79 研究の問い合わせ先	82
2.80 研究の問い合わせ先	83
2.81 研究の問い合わせ先	84
2.82 研究の問い合わせ先	85
2.83 研究の問い合わせ先	86
2.84 研究の問い合わせ先	87
2.85 研究の問い合わせ先	88
2.86 研究の問い合わせ先	89
2.87 研究の問い合わせ先	90
2.88 研究の問い合わせ先	91
2.89 研究の問い合わせ先	92
2.90 研究の問い合わせ先	93
2.91 研究の問い合わせ先	94
2.92 研究の問い合わせ先	95
2.93 研究の問い合わせ先	96
2.94 研究の問い合わせ先	97
2.95 研究の問い合わせ先	98
2.96 研究の問い合わせ先	99
2.97 研究の問い合わせ先	100
2.98 研究の問い合わせ先	101
2.99 研究の問い合わせ先	102
2.100 研究の問い合わせ先	103

第3章 実験方法

3.1 実験装置	104
3.2 実験手順	105
3.3 実験結果	106
3.4 実験のまとめ	107
3.5 実験の参考文献	108
3.6 実験の謝辞	109
3.7 実験の発表履歴	110
3.8 実験の著作権	111
3.9 実験の問い合わせ	112
3.10 実験の問い合わせ先	113
3.11 実験の問い合わせ先	114
3.12 実験の問い合わせ先	115
3.13 実験の問い合わせ先	116
3.14 実験の問い合わせ先	117
3.15 実験の問い合わせ先	118
3.16 実験の問い合わせ先	119
3.17 実験の問い合わせ先	120
3.18 実験の問い合わせ先	121
3.19 実験の問い合わせ先	122
3.20 実験の問い合わせ先	123
3.21 実験の問い合わせ先	124
3.22 実験の問い合わせ先	125
3.23 実験の問い合わせ先	126
3.24 実験の問い合わせ先	127
3.25 実験の問い合わせ先	128
3.26 実験の問い合わせ先	129
3.27 実験の問い合わせ先	130
3.28 実験の問い合わせ先	131
3.29 実験の問い合わせ先	132
3.30 実験の問い合わせ先	133
3.31 実験の問い合わせ先	134
3.32 実験の問い合わせ先	135
3.33 実験の問い合わせ先	136
3.34 実験の問い合わせ先	137
3.35 実験の問い合わせ先	138
3.36 実験の問い合わせ先	139
3.37 実験の問い合わせ先	140
3.38 実験の問い合わせ先	141
3.39 実験の問い合わせ先	142
3.40 実験の問い合わせ先	143
3.41 実験の問い合わせ先	144
3.42 実験の問い合わせ先	145
3.43 実験の問い合わせ先	146
3.44 実験の問い合わせ先	147
3.45 実験の問い合わせ先	148
3.46 実験の問い合わせ先	149
3.47 実験の問い合わせ先	150
3.48 実験の問い合わせ先	151
3.49 実験の問い合わせ先	152
3.50 実験の問い合わせ先	153
3.51 実験の問い合わせ先	154
3.52 実験の問い合わせ先	155
3.53 実験の問い合わせ先	156
3.54 実験の問い合わせ先	157
3.55 実験の問い合わせ先	158
3.56 実験の問い合わせ先	159
3.57 実験の問い合わせ先	160
3.58 実験の問い合わせ先	161
3.59 実験の問い合わせ先	162
3.60 実験の問い合わせ先	163
3.61 実験の問い合わせ先	164
3.62 実験の問い合わせ先	165
3.63 実験の問い合わせ先	166
3.64 実験の問い合わせ先	167
3.65 実験の問い合わせ先	168
3.66 実験の問い合わせ先	169
3.67 実験の問い合わせ先	170
3.68 実験の問い合わせ先	171
3.69 実験の問い合わせ先	172
3.70 実験の問い合わせ先	173
3.71 実験の問い合わせ先	174
3.72 実験の問い合わせ先	175
3.73 実験の問い合わせ先	176
3.74 実験の問い合わせ先	177
3.75 実験の問い合わせ先	178
3.76 実験の問い合わせ先	179
3.77 実験の問い合わせ先	180
3.78 実験の問い合わせ先	181
3.79 実験の問い合わせ先	182
3.80 実験の問い合わせ先	183
3.81 実験の問い合わせ先	184
3.82 実験の問い合わせ先	185
3.83 実験の問い合わせ先	186
3.84 実験の問い合わせ先	187
3.85 実験の問い合わせ先	188
3.86 実験の問い合わせ先	189
3.87 実験の問い合わせ先	190
3.88 実験の問い合わせ先	191
3.89 実験の問い合わせ先	192
3.90 実験の問い合わせ先	193
3.91 実験の問い合わせ先	194
3.92 実験の問い合わせ先	195
3.93 実験の問い合わせ先	196
3.94 実験の問い合わせ先	197
3.95 実験の問い合わせ先	198
3.96 実験の問い合わせ先	199
3.97 実験の問い合わせ先	200
3.98 実験の問い合わせ先	201
3.99 実験の問い合わせ先	202
3.100 実験の問い合わせ先	203

酒井克彦

目 次

第1章 序 論

1.1	Al-Li合金の研究の歴史と問題点	1
1.2	超高圧力による合金処理	3
1.3	本研究の目的と概要	5

第2章 理論的背景

2.1	熱力学的考察	7
2.1.1	高圧力平衡状態図	7
2.1.2	相変態温度に及ぼす圧力の影響	8
2.1.3	固溶限の圧力依存性	11
2.2	弾性係数	12
2.2.1	等方体の弾性係数	13
2.2.2	弾性係数と結晶の振動	17
2.3	電子論に基づく弾性係数の計算	19
2.4	弾性係数の測定方法	21
2.4.1	静的測定法	21
2.4.2	動的測定法	22
2.5	弾性係数に対する合金組織の影響	23
2.5.1	固溶体の弾性係数	23
2.5.2	二相状態の合金の弾性係数	26

第3章 実験方法

3.1	高圧力処理および測定のための実験装置	28
3.1.1	DIA15高温高圧力発生装置	28
3.1.2	溶体化処理のための圧力セル	30
3.1.3	MAX80高温高圧力X線回折装置	32
3.1.4	高圧力X線回折実験用セル	34
3.2	実 験	35
3.2.1	Al-Li合金試料の作製	35
3.2.2	Al-Li合金の高圧状態図の決定	36
3.2.3	高圧力溶体化処理Al-Li合金の諸物性の測定	36
(1)	多モード共振法による弾性係数の測定	37
(2)	弾性係数の温度依存性の測定	39

(3) 高圧力X線回折による体積弾性率の測定	40
(4) 密度測定	41
(5) 室温での電気抵抗率測定	41
(6) マイクロビッカース硬度の測定	42
(7) 格子定数の測定	42
3.2.4 合金の等時時効実験	44
3.2.5 透過電子顕微鏡観察	44
 第4章 結果および考察	
4.1 高圧状態図の決定	47
4.2 合金の弾性係数のLi濃度依存性	51
4.2.1 多モード共振法による測定結果	53
4.2.2 高圧力X線回折による体積弾性率の測定結果	56
4.2.3 弾性係数の温度依存性	59
4.2.4 電子論に基づく合金の弾性係数変化の考察	61
4.3 その他の物性のLi濃度依存性	62
4.4 等時時効処理過程での弾性係数の変化	64
4.4.1 X線回折による構造の変化	64
4.4.2 等時時効過程での弾性係数の変化	65
4.4.3 等時時効過程での他の物性の変化	68
4.4.4 時効過程での物性の変化と溶体化処理時の圧力効果	70
4.5 透過電子顕微鏡による δ' 相の観察	72
 第5章 結 論	79
 参考文献	82
 謝 辞	86

第1章 序 論

1.1 Al-Li合金の研究の歴史と問題点

Al合金は代表的な軽量構造用の材料で、2000系(Al-Cu-Mg)や7000系(Al-Zn-Mg-Cu)などのジュラルミンが広く用いられている。この合金が開発されたのは第一次世界大戦前で、その初期には有名なドイツのZeppelin飛行船の構造材として用いられたとされている⁽¹⁾。そして改良を加えられながら現在に至るまで軽量合金として幅広く用いられ続けている。例えば現行のB-747ジャンボジェット機の機体のおよそ80%はジュラルミンを主とするAl合金が使用されている。

一方ジュラルミンを越える特性を有する合金として最も有望視されてきたのがAl-Li合金である^(2,3)。この理由は、Liは原子番号が3で金属元素のなかでは最も密度が小さいこと(0.534 g/cm^3)、Liの固溶によって縦弾性係数や横弾性係数が向上するため重量あたりの剛性が高いこと、Al側の状態図は共晶型でAlに対してのLiの最大固溶量は870Kでは15mol%に達し、固溶による効果が大きいこと、さらに室温(300K)ではLiの固溶限は1%以下であるため時効による析出硬化が期待できること、の4点に集約できる。実際に1920年代にはドイツのScleron合金(Al-12mol%Zn-3mol%Cu-0.6mol%Mn-0.1mol%Li)、1950年代末のAlcoa社の2020合金(Al-4.5mol%Cu-1.1mol%Li-0.2mol%Cd)、1960年代中期の当時のソビエトの01420合金(Al-5.5mol%Mg-2.1mol%Li)など、数種類のAl-Li合金が開発され、2020合金はアメリカ海軍のRA-5C Vigilante機の翼と水平安定板に用いられた。ところが当時のAl-Li合金は高比弾性率を持つ反面で破壊靱性が低く切り欠き感受性が高かったため、この2020合金は1969年に製造が中止された。しかしその後1970年代のオイルショックを契機に航空機の省エネルギー化が急務とされ、ジュラルミンを越える高強度、高剛性、低密度の新材料としてAl-Li合金が再び脚光を浴びるようになった。また、近年では航空機材料としてFRP(Fiber Reinforced Plastics)やFRM(Fiber Reinforced Metals)といった複合材料が用いられるようになってきたが、これらを構造材に適用する場合その製造工程の自動化が困難で生産コストが割高であるのに対して、Al-Li合金は今までジュラルミンに適用してきた合金製造設備や、その構造材への加工設備がそのまま活用できるという大きなメリットがある。

こうして1980年から1992年にわたってAl-Li合金のみに関する国際会議も開催されて多くの研究発表がなされている⁽⁴⁻⁸⁾。この中ではAl-Li合金の状態図や過飽和固溶体からの析出過程といった基本的なものから、Al-Li合金製造のための技術のような実用的観点に立脚したものまで、数多くの研究発表がおこなわ

れ、このプロシーディングス以外にも論文が多数発表されている。これらの中にはLiの添加により合金の性質が変化するメカニズムを考察したものもあり、近年のAl-Li合金の特性改善の大きな原動力となっている。このうちNobleらはAl-Li合金における縦弾性係数のLi濃度依存性を測定し、弾性係数の向上に寄与するのは主にLiが固溶した α 固溶体であり、中間相である δ' 相の析出はそれほど大きな寄与を持たないことを明らかにしている⁽⁹⁾。さらにFoxらは α 固溶体の構造因子測定によって、 δ' 相の析出が弾性係数の変化に与える影響の理論的な評価を試みている⁽¹⁰⁾。これらの研究からAl-Li合金の弾性係数をさらに向上させるためには、多くのLiを固溶させる必要のあることが明らかとなっている。

ここで、Al-Li合金の析出過程を概観する。これはSilcockのX線による研究が最も早く行われ、 α 相（過飽和固溶体） $\rightarrow \delta'$ 相(Al_3Li) $\rightarrow \delta$ 相(AlLi)であることが明らかになっている⁽¹¹⁾。このうち δ' 相は平衡状態図上には現われない準安定の析出相で、合金の平衡状態が α 单相である温度領域からの急冷時に極めて迅速に析出し、液体急冷を行っても δ' 相の析出を抑制できないためにこの析出過程を調べることは困難であるといわれている⁽¹²⁾。前述のようにAl-Li合金はジュラルミンと同様に析出硬化型合金であり、過飽和固溶体に人工的な時効処理を施して δ' 相による析出効果を持たせた状態で使用されることが想定されている。ところがAl-Li合金の破壊靱性が低い原因は主にこの δ' 相の析出のためであることがSandersらによって初めて明らかとなった⁽¹³⁾。この中では、 δ' 相は L_{12} 型規則構造を持つことから転位によるせん断変形が局所的に集中して起こって粒界への応力集中が発生し、製造時に不純物として混入するNaが粒界脆化を促すために靱性特性が悪化するとされている。このようにAl-Li合金で δ' 相の析出は合金の特性の改善と劣化の両方に関わっており、結晶粒や粒界の状態、 δ' 相の析出そのものを制御して合金の特性の改善の効果を最大限に引き出すための研究が行われてきた。

例えばWebsterらは結晶粒の微細化と合金の高純度化を狙って、ガスアトマイズ法で作製したAl-Li合金の微粒粉末を焼結して得られたバルク材料の機械的性質を調べ、同成分の鋳造による試料よりも0.2%耐力が30%以上向上することを見いだした⁽¹⁴⁾。またSankaranらは液体急冷(LQ)によって作製したAl-Li合金片を時効処理して破壊強度の測定を行ない、鋳造による試料と比較して0.2%耐力が最高で78%向上することを見いだした⁽¹⁵⁾。Samuelらは同じくLQによりリボン状試料を作製し、その結晶粒径が鋳造試料に比較して1/100程度に微細化され、時効により生成するPFZ(Precipitation Free Zone)の体積比も4%から60%へと上昇することを見いだした⁽¹⁶⁾。ArefevらはLQ法による粉末を470Kの低温で焼結し、その時効過程での破壊強度の測定から、温度及び時間に関す

る最適な時効条件が430K 67ksであることを見いだしている⁽¹⁷⁾

一方 δ' 相の制御に主眼を置いた研究としては、第三元素の添加に関するものが主で、例えばLieblichらはAl-Li合金にTiを添加することによって、時効処理による δ' 相の析出が抑制されることを見いだしている⁽¹⁸⁾。GregsonらはAl-Li合金にZrを添加して δ' 相と同時にS相と呼ばれる異相を析出させることにより、 δ' 相の粒界への偏析を防止することにより、破壊強度の高い合金の作製に成功した⁽¹⁹⁾。一方Kannoらは同じく合金にZrを添加したときの析出物の種類を観察し、 $\text{Al}_3(\text{Li}, \text{Zr})$ が非整合析出を起こすことを見いだしている⁽²⁰⁾。またBerezinaらはAl-Li合金にScを添加すると、 δ' 相の析出が Al_3Sc を核として起こるために本来整合析出のはずのものを非整合析出させることが可能であることを示している⁽²¹⁾。

以上のようにAl-Li合金の特性改善の手法としては、弾性係数の向上のためにはLiの固溶量を増やすこと、延性や破壊強度の向上をはかるために δ' 相の析出を制御することがそれぞれ有望である。

1.2 超高圧力による合金処理

合金の状態を決めるのは3つの要素、すなわち合金の組成と温度そして圧力である。一般的に組成と温度は容易に制御することが可能であるが、圧力の制御は技術的に困難であり、熱力学上の重要なパラメーターのひとつでありながら、高圧力を応用した研究が行われるようになったのは比較的最近である。

これはBridgmanによる高圧発生技術の開発に端を発しており、彼の開発したピストンシリンダー装置や対向アンビル装置によって、10GPaの超高圧の領域までの物質の圧縮率の測定や圧力による相転移の観測などの先駆的な研究が行われた⁽²²⁾。しかしこれらの装置では試料部の容積が小さいために、物性の研究には向いていたがバルク材料を処理する事が出来なかった。この点を改良したのがBundyらによるベルト装置で⁽²³⁾、この装置を用いて人工ダイヤモンドが初めて合成された。その後、Hallらによる正四面体アンビル装置⁽²⁴⁾やLloydらによる円錐ウェッジ型正四面体アンビル装置⁽²⁵⁾が開発され、Bridgmanの装置と比較して大容量の試料を処理することが可能となった。また日本でも独自に一軸荷重を正六面体の各面に均等に分散して加圧を行う立方型高圧発生装置が開発され⁽²⁶⁾、10GPaまでの超高圧力処理や高温高圧X線回折に応用されてきた。この立方型高圧装置の特徴としては、操作が容易であること、圧力セルの加工が容易であること、高圧力下での圧力の等方性と安定性が良いことが挙げられ、工業用材料処理装置として優れている。

これまでに超高圧力を合金処理に応用した例としては、三井らによるAl-Si系

合金の高压状態図の研究⁽²⁷⁾、妹尾らによるAl-Ge系⁽²⁸⁾およびAl-Cu系⁽²⁹⁾の研究、松室らによるAl-Ti系⁽³⁰⁾、Al-Fe⁽³¹⁾系の研究、藤永らによるAu-Ge系の研究⁽³²⁾など多数にのぼっている。例えば妹尾らの研究によればAl-Si系の常圧でのSiの最大固溶限は2mol%以下と小さなものであるが、6.6GPaの超高压下では17mol%へと拡大することが、高温高压力の試料の状態をX線回折や電気抵抗測定でその場観察を行うことで明らかにされている⁽³³⁾。このように最大固溶限が圧力の付加により顕著に増大する理由は、溶質原子の固溶に伴う格子ひずみや、二相状態での過飽和固溶体と析出相との格子定数の差異による容積変化、高压力による共晶温度の上昇のためであり、これらは熱力学的な考察によって定量的に評価することが可能である⁽³⁴⁾。このような高压力による固溶限の増大を利用してDegtyarevaらはSi濃度の高いAl-Si合金を作製し、その超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性が極めて高いことを見いだしている^(35,36)。また、固溶相以外の金属間化合物の生成領域も圧力によって大きく変化するほか、Al-Ge系のように高压力下で全く異なる新たな中間相が生成する例もある⁽³⁷⁾。また高压力によって拡散速度が遅くなることや、原子空孔濃度が減少することなどから⁽³⁸⁾、合金に溶体化処理を施したり、急冷して過飽和固溶体を作製する場合の重要なパラメータを圧力により制御することが可能である。この点に関しては妹尾らにより高压力下でのPtの原子空孔濃度を測定する実験が行われており、圧力が6GPaでは常圧に比較して1/100に減少すると報告されている⁽³⁹⁾。

またアモルファスや準結晶のように、非平衡相としてその性質が優れたものであると期待されながら、リボンや微粉末のようにバルクの試料を得ることが困難な材料を、数GPaの高压力で焼結することでバルク成型することが可能である。たとえば高木らは $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ のアモルファス粉末を5.4GPaの高压力焼結によって処理すると、723Kの温度で成型密度がほぼ100%の成型体を作製することが出来ることを見いだしている⁽⁴⁰⁾。また松室らは5.4GPaの高压焼結で難焼結材である TiB_2 の焼結に成功し、また同様の手法でMg-Al-Zn系準結晶のバルク体を得て準結晶の機械的性質を初めて明かにした^(41,42)。この他にも川原らの酸化物超伝導体を高压力焼結によって成型して試料の充填率を高めることで高い臨界電流密度を実現した研究があるなど⁽⁴³⁾、高压力の応用による新しい材料の作製が今後も期待される。

本研究ではAl-Li合金に高压力処理を施し材料改質を試みた。これは合金の溶体化処理を高压力下で行うことにより、次のような有効性が期待できるためである。第一点として、高压力下ではAlに対するLiの固溶限が拡大する可能性があることが挙げられる。これが実現してよりLi濃度の高い過飽和固溶体を得ることが出来れば、比弾性率がより大きな材料となることが期待できる。第二点

として高圧力により溶体化処理時の原子空孔濃度を減少させることが出来るため、急冷時の δ' 相の析出を抑制できる可能性があることが挙げられる。これは δ' 相の析出の制御としては全く新しい方法であり、合金の機械的性質の向上につながるものと期待できる。このようにAl-Li合金を高圧力で処理する意義は大きいと思われる。

1.3 本研究の目的と概要

1. Al-Li合金の高圧状態図の作製

これまでにAl-Li合金に高圧処理を施して材料の改質を試みた例はなく、合金作製上最も重要な情報を含む高圧状態図も報告されていない。そこで本研究では初めに5.4GPaの超高圧力でのAl-Li合金のAl側の平衡状態図をクエンチ法により作製し、高圧下でのAl-Li合金の状態の変化を明らかにする。

2. 高圧力処理により作製したAl-Li合金の弾性係数の評価

弾性係数をはじめ、密度、室温での電気抵抗率、マイクロビッカース硬度の測定を行い、5.4GPaの高圧力で溶体化した合金の機械的性質のLi濃度依存性を明らかにする。またその中で工業的にも重要な弾性係数の液体He温度までの温度依存性の測定を行う。体積弾性率の変化に関しては、合金の容積-圧力関係から直接測定を行って先の測定と比較する。

3. Al-Li合金の時効過程における機械的性質の変化。

溶体化処理時の圧力がその後の合金の析出過程にどのような影響を与えるかを調べるために、5.4GPaの高圧力と常圧で溶体化処理を行った試料の等時時効実験を行い、弾性係数を中心とした機械的性質の変化を比較検討する。そしてこれらの試料について透過電子顕微鏡を用いて δ' 相の析出を直接観察し、高圧力が合金の組織に与える効果を検討する。

以下に各章の内容を要約する。

第2章では本研究の理論的背景として、圧力が系の平衡状態をどのように変化させるかを熱力学的計算によって予測する手法の定式化を行ない、Al-Li合金では高圧下で平衡状態がどのように変化するかを計算する。また本研究で特に注目して測定を行った弾性係数に関して、その定義、測定法、電子論的手法による計算法、そして合金化による弾性係数の変化について述べる。

第3章では初めに本研究で用いた高圧装置や高圧実験の手法について説明する。

そして、高圧状態図の作製、弾性係数のLi濃度依存性の測定、高圧力X線回折を用いた体積弾性率の測定、弾性係数の温度依存性の測定、等時回復過程における弾性係数の変化の測定、透過電子顕微鏡による δ' 相の観察の各実験・測定の方法を述べる。

第4章では以上の実験・測定の結果を示す。最初に実験で得られた5.4GPaの高圧力下でのAl-Li合金の平衡状態図を示し、圧力による平衡状態の変化が何に起因するものかを考察する。次に弾性係数の測定結果を示し、縦弾性係数、横弾性係数、ポアソン比、体積弾性率のLi濃度依存性を明らかにする。またこれらの弾性係数の変化の原因を電子論に基づいて考察する。そして等時回復過程での弾性係数変化から、 δ' 相および δ 相の析出が合金の弾性係数の変化に与える影響、および溶体化処理時の圧力がこれらの析出に与える影響について考察し、さらに試料のTEM観察を通して高圧力処理と δ' 相の析出の相関について明らかにする。

第5章では本研究で得られた成果を総括する。

第2章 理論的背景

本研究では高圧力処理がAl-Li合金の弾性係数変化に及ぼす影響に注目するが、本章の前半では高圧力処理が熱力学的に合金の状態をどのように変化させるか、特に融点や溶解度の変化について定式化を行う。また後半では弾性係数の理論的背景としてその定義や測定法、電子論に基づく計算法などについて概観し、併せて合金化に伴う弾性係数の変化についてこれまでの研究の例を概説する。

2.1 熱力学的考察

熱力学的考察は結晶の性質を知る上で極めて有力な手段である。熱力学の三つの法則を適用することで系の平衡状態などの巨視的な性質の変化を、結晶の原子的微細構造にまで遡ることなく数学的手法のみで理論的に求めることが可能であり、融点や溶解度曲線が熱力学的パラメータのひとつである圧力に対してどのように変化するかを予測することができる。本節では始めに相転移に及ぼす圧力の効果を熱力学的に定式化する。これによって結晶の融点の圧力依存性を評価することができる。次に二元系の状態図の溶解度曲線の圧力依存性を調べるための定式化を行い、Al-Li合金系の高圧力の付与による状態図の変化を予測した。

2.1.1 高圧力平衡状態図

純金属や合金の温度を変化させると、結晶の構造が変化したり固体から液体へと変態するといった相転移が起こるが、圧力もまたこの温度と同様な熱力学的パラメータであるため、圧力を変化させて相転移を起こすことができる。圧力と温度をパラメータとしたときの一成分系の状態は、図2.1に示すように二相の境界線をもつ状態図として表わされる。このFeの例では圧力を高めるにつれて α (bcc) \rightarrow γ (fcc)の変態温度が低下し、逆に融点が上昇する。また10GPa以上になると全く構造の違う ϵ (hcp)相が現われる。このような純金属における圧力の付加によって出現する新相は、多くの場合拡散を必要としないマルテンサイト変態であり、圧力を取り除くともとの相に戻って高圧力相を常圧力下に固定することが出来ない。これに対して合金系の固溶相では高圧力による濃度の高まった固溶体を凍結することが可能で、圧力を取り除いても溶質原子濃度の大きい極端な過飽和固溶体を得ることが出来る。

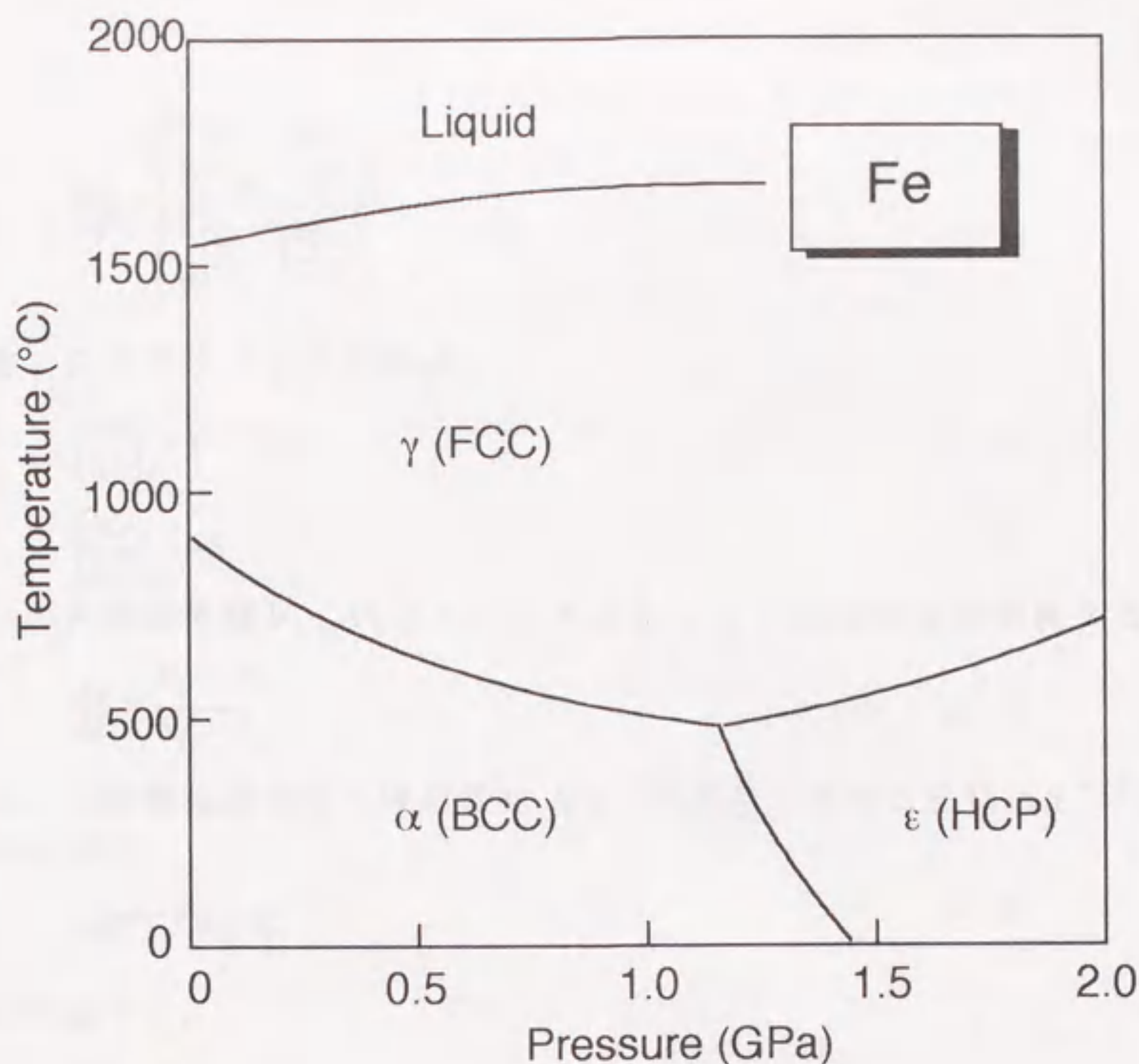


図2.1 Feの高圧力状態図⁽⁴⁴⁾

2.1.2 相変態温度に及ぼす圧力の影響^(45,46)

ある一定の温度 T ，圧力 P のもとで相のGibbsの自由エネルギー G は，

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ &= H - TS \end{aligned} \quad (2.1)$$

である．ここで U は系の内部エネルギー， V は体積， S はエントロピー， H はエンタルピーである．相が熱力学的に平衡状態にあるときには G が極小である．いま固体が温度 T_0 ，圧力 P_0 のもとで， $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態点にあるとすると， α 相と β 相が共に存在していることになるので，両者でGibbsの自由エネルギーが等しいと考えられる．

$$G_\alpha(P_0, T_0) = G_\beta(P_0, T_0) \quad (2.2)$$

ここで圧力をわずかに変化させて $P_0 + dP$ にしたとき，相変態の温度が $T_0 + dT$ へ変化すると仮定すると，

$$G_\alpha(P_0 + dP, T_0 + dT) = G_\beta(P_0 + dP, T_0 + dT) \quad (2.3)$$

の関係が満たされる筈である．ここで式(2.3)の両辺を T_0 ， P_0 の近傍でTaylor展開して，2次以上の高次項を無視すると，

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\left(\frac{\partial G_\beta}{\partial P}\right)_P - \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial P}\right)_P}{\left(\frac{\partial G_\beta}{\partial T}\right)_T - \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial T}\right)_T} \quad (2.4)$$

となる。ここで熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2.6)$$

を用いて両相の体積 V_α , V_β とエントロピー S_α , S_β で式(2.4)を書き換えると,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha} \quad (2.7)$$

となる。また相転移に伴う体積変化 $\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}$ とエントロピー変化 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ あるいはエンタルピー変化

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} = T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.8)$$

を用いて表すと,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{T \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (2.9)$$

となる。これがClausius-Clapeyronの式で、圧力を変化させたときに相変態温度がどのように変化するかを知るのに有用である。

式(2.9)は固相間の相変態だけではなく、固相-液相間の相変態、すなわち融点の圧力依存性にも適用できる。今温度を上昇させたときに α 相から β 相へと相転移がおきたと仮定すると、この反応は吸熱反応なのでエンタルピー変化 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ の符号は正であり、式(2.9)の符号は体積変化 $\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}$ の符号で決まる。融点については通常金属は融解で体積が増加するため、圧力によって融点は上昇する。一方SiやGeの結晶は隙間の多いダイヤモンド構造をとるために融解で体積は逆に減少するので、融点も圧力によって低下する。妹尾は数種類の純金属について相変態温度と融点の圧力依存性を計算し、表2.1に示すように実験データとよい一致を見いだしている。

表 2.1 固体純物質の相変態温度の圧力依存性

物質(相変態)	計算に使用したデータ ^(47,48)			相変態温度の圧力依存性	
	相変態温度 K	エンタルピー変化 kJ/mol	体積変化 cm ³ /mol	計算値 K/GPa	実験値 ⁽⁴⁹⁾ K/GPa
Li (融解)	454	3.00	0.22	33	29
Na (融解)	371	2.60	0.60	86	65
Mg (融解)	922	8.95	0.61	63	75
Ti (α - β 変態)	1167	4.15	-0.017	-4.8	-5
Co (α - β 変態)	700	0.452	0.047	73	60
Ni (融解)	1726	17.47	0.26	26	37
Cu (融解)	1357	13.14	0.32	33	42
Ag (融解)	1234	11.30	0.41	45	67
Al (融解)	933	10.79	0.63	54	64
Si (融解)	1685	50.62	-1.11	-37	-20
Ge (融解)	1210	36.94	-0.70	-23	-27

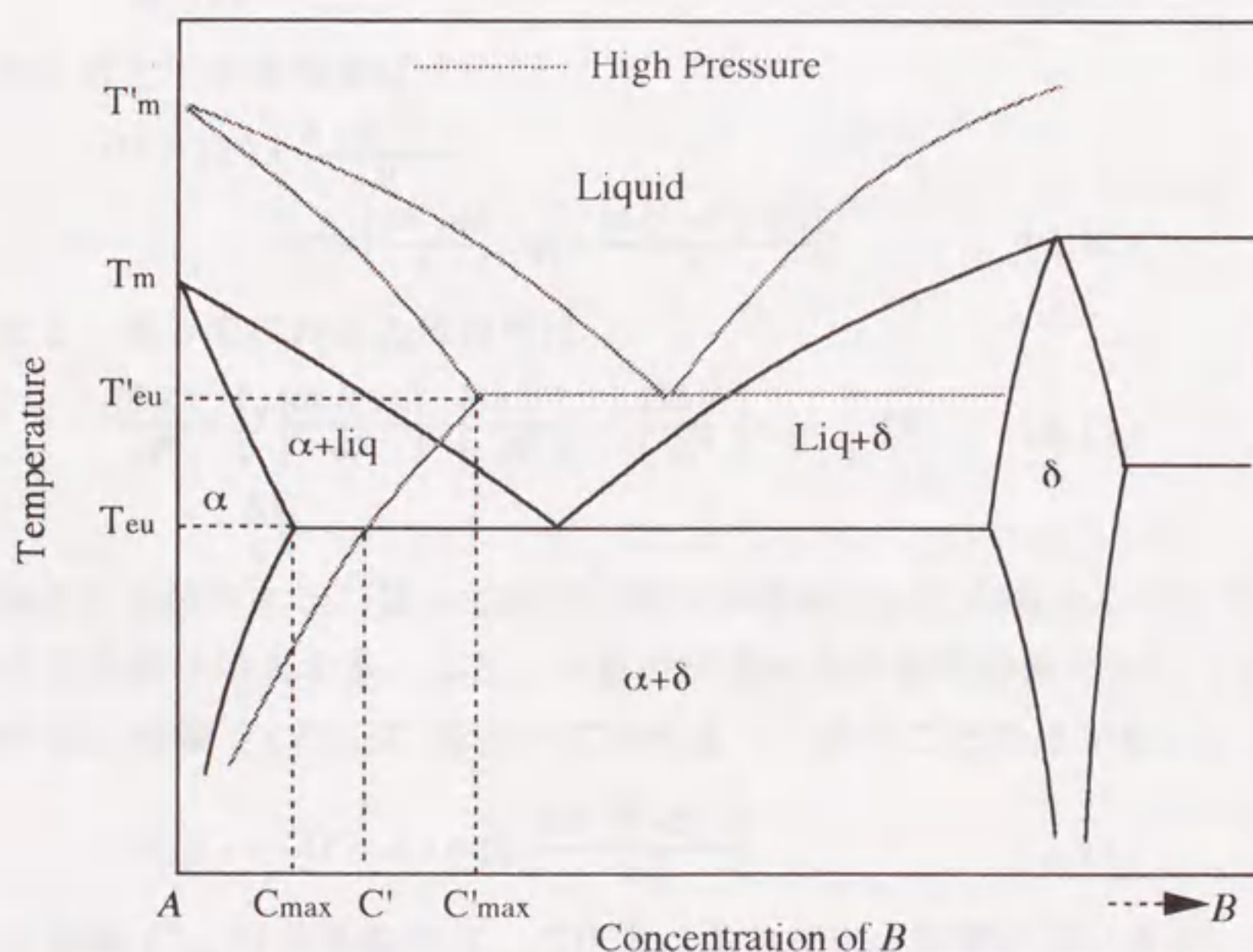


図2.2 仮想的なA-B二元合金の高圧力状態図

2.1.3 固溶限の圧力依存性⁽⁴⁶⁾

二成分系A-B合金の仮想的な状態図の圧力による変化を図2.2に示す。この例では圧力を高めることによってA金属の融点と共晶温度がともに上昇して、A金属中にB原子が固溶する溶解度を表す固溶線も高濃度側へ移動する。このような合金系では高圧力で溶体化処理を行うことによって通常の処理では得られない高濃度の溶質原子を含む過飽和固溶体を得ることが出来る。融点や共晶温度の圧力依存性は前節で述べたような方法で熱力学的に計算することができるが、固溶線の圧力依存性に関しても、固溶相 α と析出相 θ の体積差のデータから熱力学的に見積ることが可能である。

温度 T 、圧力 P の条件で N 個の溶媒原子のなかに n 個の溶質原子が固溶したとする（但し $n \ll N$ ）。この時Gibbsの自由エネルギーの変化 ΔG は、溶質原子一個が固溶するときの系全体の内部エネルギーの変化 ΔU_s 、体積変化 ΔV_s 、および振動エントロピー変化 ΔS_{vib} を用いて以下のように書くことが出来る。

$$\Delta G(n, P, T) = n \Delta U + nP \Delta V - nT \Delta S_{vib} - kT \ln \left\{ \frac{N!}{n! (N-n)!} \right\} \quad (2.10)$$

ここで k はボルツマン定数である。溶質原子数 n に対する熱力学的な平衡条件

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_{P, T} = 0 \quad (2.11)$$

を用いると平衡固溶量は

$$\begin{aligned} C(P, T) &= \frac{n(P, T)}{N} \\ &= \exp \left(\frac{\Delta S_{vib}}{k} \right) \exp \left\{ - \frac{(\Delta U + P \Delta V)}{kT} \right\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

となる。従って C の圧力依存性は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln C}{\partial P} &= \left\{ T \left(\frac{\partial \Delta S_{vib}}{\partial P} \right) - \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial P} \right) - P \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right) - \Delta V \right\} / kT \\ &= - \frac{\Delta V}{kT} \end{aligned} \quad (2.13)$$

と表すことが出来る。従って固溶に伴う体積変化 ΔV_s が負ならば、圧力が増加すれば固溶限は増大する。また、任意の圧力における固溶線 $C(P, T)$ は、常圧における固溶線 $C(P_0, T)$ を用いて次のように表すことが出来る。

$$C(P, T) = C(P_0, T) \exp \left\{ - \frac{\Delta V (P - P_0)}{kT} \right\} \quad (2.14)$$

最大固溶限 C_{max} は共晶温度 T_{eu} の圧力による変化の影響を受けるが、これは共晶反応におけるエンタルピー変化 ΔH_{eu} と体積変化 ΔV_{eu} を知ることができれば先に示した式(2.9)を用いて評価することが可能である。しかし実際にはこの ΔH_{eu} や ΔV_{eu} の正確なデータが得られていないため、ここでは常圧での共晶温度におけ

る固溶限の計算を行なうが、一般には圧力によって共晶温度は上昇する傾向にあり、最大固溶限はさらに増大するものと考えられる。(2.14)式で析出相と固溶相の容積差 ΔV は次式で得られる。

$$\Delta V = \left\{ \epsilon_b^3 - \left(\frac{V_p - 1}{C_p} + 1 \right) \right\} \Omega \quad (2.15)$$

ここで V_p は析出相の溶媒原子に対する比容積、 C_p は析出相の他原子濃度、 ϵ_b は溶質原子の固溶による格子ひずみ、 Ω は原子容積である。このようにしてAlにLi, Si, Ge, Ti, Cuを固溶させたときの計算結果を表2.2に示す。

表2.2 アルミニウム合金の5.4GPaでの固溶量の計算

溶質 原子	固溶限mol % 共晶温度 K	格子 ひずみ ϵ_b	析出相		体積差 ΔV (10^{-30}m^3)	5.4GPa の固溶量*	実験による 最大固溶量
			組 成	比容積			
Li	14.6(870)	-0.010	AlLi	0.9667	0.61	11.1	-
Si	1.6(850)	-0.045	Si	1.2043	-5.53	20.4	17 ⁽²⁷⁾
Ge	2.8(697)	0.042	Ge	1.3638	-3.86	24.5	13 ⁽²⁸⁾
Ti	0.74(938)	-0.247	Al ₃ Ti	0.9612	-6.94	13.4	2 ⁽³⁰⁾
Cu	2.5(820)	-0.114	Al ₂ Cu	0.9003	-0.08	2.6	8 ⁽²⁹⁾

*常圧での共晶温度における値

このようにAlに対するLiの固溶限は圧力5.4GPa, 870K (常圧での共晶温度) で11.1at%と計算され、平衡状態図による常圧の固溶限14.6mol%を下回るが、圧力による共晶温度の上昇が期待できるので、実際には最大固溶量が増大する可能性もあると考えられる。

2.2 弾性係数

弾性係数は構造物の強度や共振振動を計算するための最も重要な材料定数のひとつである。また近年重要視されている省資源化のための軽量化や、コンピュータを用いた構造の最適化によって構造材の断面積は減少する傾向にあり、座屈による破壊や大きな構造物全体としての剛性が問題となっている。特に座屈に対する抵抗力に関係する材料定数は弾性係数のみであり、材料の正確な弾性係数を知ることは極めて重要である。一方で弾性係数は、理論的に物質を構成している原子間の結合力に依存しているため、材料の破壊強度や融点、熱膨張係数、電気抵抗率、そして超伝導遷移温度などの物理定数にも深い相関があり、材料の本質的な性質を知るうえでも最も重要な因子のひとつであると考えられる。ここでは弾性係数に関してその定義、理論的計算法、測定法、そして金属の弾性係数が合金化などの影響でどのように変化するかについて順次概観する。初めに等方体にお

ける弾性係数の定義を概説し、これを材料を構成する原子が不連続であることを考慮した場合に拡張した場合の性質について説明を加える。そして代表的な弾性係数の測定方法を概観しそれぞれの特徴について述べる。また実際の金属の弾性係数は合金化や時効による組織の制御によって変化するので、これらの因子がどのように弾性係数を支配するのかについて概説を行い、特にAl合金に関してこれまで行われてきた研究を紹介する。

2.2.1 等方体の弾性係数^(79,80)

物体に外力を加えると変形を起こしその力を取り去るともとの状態に戻る。このような性質が弾性(elasticity)である。外力を受ける弾性体内の任意の点での応力状態は、6個の応力成分と6つのひずみ成分によって表わされ、弾性範囲内では応力とひずみとは正比例することが知られている。これがHookeの法則で、この比例定数が弾性係数である。

物質中のある点に関してその座標を X 、変位を U とすると、その点における各方向の歪み (strain) ϵ は微小ひずみの仮定を導入すると次のようにして定義される。

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.16)$$

但し i, j はそれぞれ座標を表す。三次元では9つのひずみがあり、このうち $i=j$ となる3つが圧縮あるいは引張りひずみ、 $i \neq j$ となる3つはせん断ひずみである。また ϵ_{ij} と ϵ_{ji} は相反定理から互いに等しいため独立な歪みの数は6つとなり、これらをテンソル表示すると以下のようになる。

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

物体が外力を受けて変形するとき、物体内部の力はある仮想的な面を通して作用する面力である。単位面積あたりの面力が応力 (stress) σ であり、その成分は次のように定義される。

$$\sigma_{ji} = X_i \text{ 軸に垂直な面の単位面積あたりに働く力の } X_j \text{ 軸方向の成分} \\ i, j = 1, 2, 3 \quad (2.18)$$

ここでモーメントの釣り合いから $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ である。したがって実際の応力の数は6つとなり、テンソル表示を行うと以下のようになる。

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

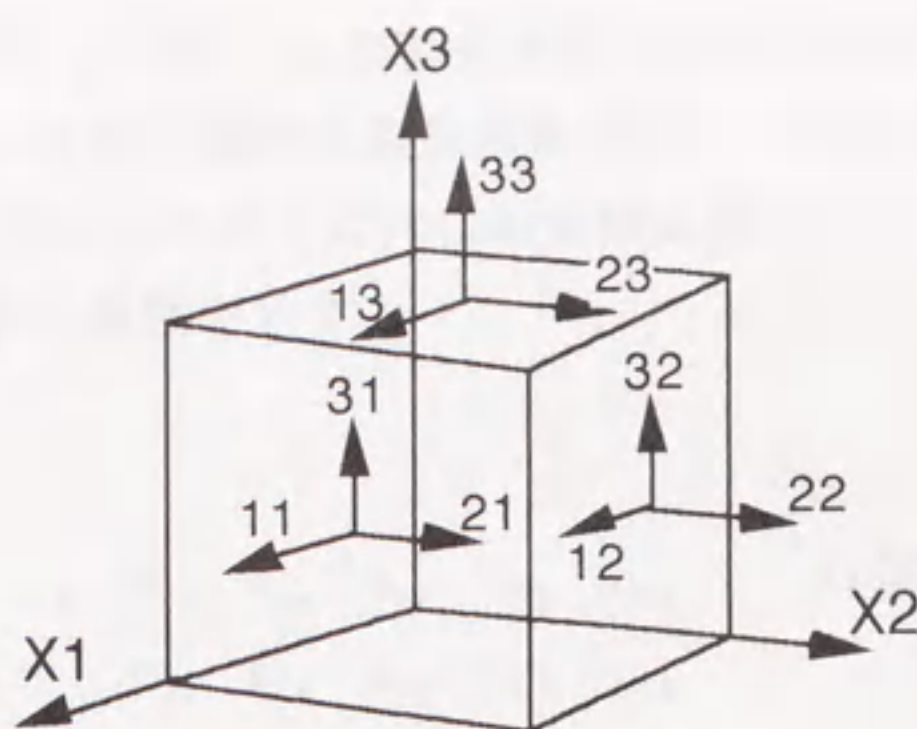


図2.3 応力の作用する面と方向をあらわす指数

完全な弾性体ではHookeの法則から応力は歪みの一時関数で表され、この比例係数が弾性係数である。

$$\sigma_{ij} = \sum c_{ijkl} e_{kl} \quad (2.20)$$

または

$$\sigma_{ij} = \sum s_{ijkl} e_{kl} \quad (2.21)$$

ここでVoigtの記号法を使用すると

Tensor	11	22	33	23,32	31,13	12,21	
Matrix	1	2	3	4	5	6	(2.22)

と書き換えられ、ここで s, c はそれぞれ以下のように再定義される。

$$\sigma_i = \sum c_{ij} \epsilon_j \quad c_{ij} : \text{弾性スティフネス} \quad (2.23)$$

$$\epsilon_i = \sum s_{ij} \sigma_j \quad s_{ij} : \text{弾性コンプライアンス} \quad (2.24)$$

これらの式をマトリックス形式で書き下ろすと以下ようになる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

ここで $c_{ij}=c_{ji}$, $s_{ij}=s_{ji}$ より独立した弾性係数は21個である。また、材料が結晶体である場合にはその結晶が幾何学的対称性を持つために独立の弾性係数の数はさらに少なくなる。例として以下に代表的な結晶系について独立な弾性係数（弾性スティフネス）とその個数を示す。

(1) 三斜晶系	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}	21個
		c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}	
			c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}	
				c_{44}	c_{45}	c_{46}	
					c_{55}	c_{56}	
						c_{66}	

(2) 単斜晶系	c_{11}	c_{12}	c_{13}	0	0	c_{16}	13個
		c_{22}	c_{23}	0	0	c_{26}	
			c_{33}	0	0	c_{36}	
				c_{44}	c_{45}	0	
					c_{55}	0	
						c_{66}	

(3) 斜方晶系	c_{11}	c_{12}	c_{13}	0	0	0	9個
		c_{22}	c_{23}	0	0	0	
			c_{33}	0	0	0	
				c_{44}	0	0	
					c_{55}	0	
						c_{66}	

(4) 六方晶系	c_{11}	c_{12}	c_{13}	0	0	0	5個
		c_{11}	c_{13}	0	0	0	
			c_{33}	0	0	0	
				c_{44}	0	0	
					c_{44}	0	
						$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$	

(5) 立方晶系 $c_{11} \quad c_{12} \quad c_{12} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 3\text{個}$

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & c_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & c_{44} & 0 \\
 & & & & & c_{44}
 \end{array}$$

(6) 等方体 $c_{11} \quad c_{12} \quad c_{12} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 2\text{個}$

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} & 0 & 0 \\
 & & & & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} & 0 \\
 & & & & & \frac{c_{11}-c_{12}}{2}
 \end{array}$$

特に等方体の場合には次のように決められた Lamé の定数 λ, μ が独立な弾性係数として用いられることがある。

$$\lambda = c_{12} \quad (2.27)$$

$$\mu = \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \quad (2.28)$$

また、工学的に重要な縦弾性係数 E 、横弾性係数 G 、ポアソン比 ν 、体積弾性率 B は弾性スティフネスや Lamé の定数を用いてそれぞれつぎのように表される。

$$E = \frac{(c_{11}-c_{12})(c_{11}+2c_{12})}{c_{11}+c_{12}} = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu} \quad (2.29)$$

$$G = \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) = \mu \quad (2.30)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}} = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} \quad (2.31)$$

$$B = \frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12}) = \lambda + \frac{3}{2}\mu \quad (2.32)$$

弾性スティフネス同様、 E, G, ν, B から任意の2つの弾性係数を測定すれば残りの2つを計算される。たとえば G, ν を測定したときに E, B は以下のようにして求められる。

$$E = 2 G (1+\nu) \quad (2.33)$$

$$B = \frac{2 G (1+\nu)}{3 (1-2\nu)} \quad (2.34)$$

Al合金の多結晶体は等方体の仮定が良く成り立つため、本研究でAl-Li合金の弾性係数を測定する際にもこれを等方体と仮定し、その弾性係数の間には式 (2.33)

および式 (2.34) の関係が成り立つものとして計算を行う。

また等方体では、圧力中の三軸等方応力 $-p$ を受けたときの体積ひずみを $\epsilon_b = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$ とすると、その体積弾性率 B は

$$B = \frac{-p}{\epsilon_b} \quad (2.35)$$

で表わされ、物体の体積と圧力の測定から計算することが可能である。

2.2.2 弾性係数と結晶の振動^(81,82)

実際の結晶は原子や分子から構成されていて、変形の挙動もこの不連続性に影響を受けているはずである。特に物体の動的な弾性的性質を調べる際にはこの不連続性を考慮する必要がある。ここでは簡単のために問題を一次元に限り、原子間の弾性エネルギーが相対的変位の二次関数、すなわち原子間に働く力が Hooke の法則に従うものと仮定する。今 s 番目の原子の平衡位置からの変位を u_s とし、この原子に関する運動方程式を考える。

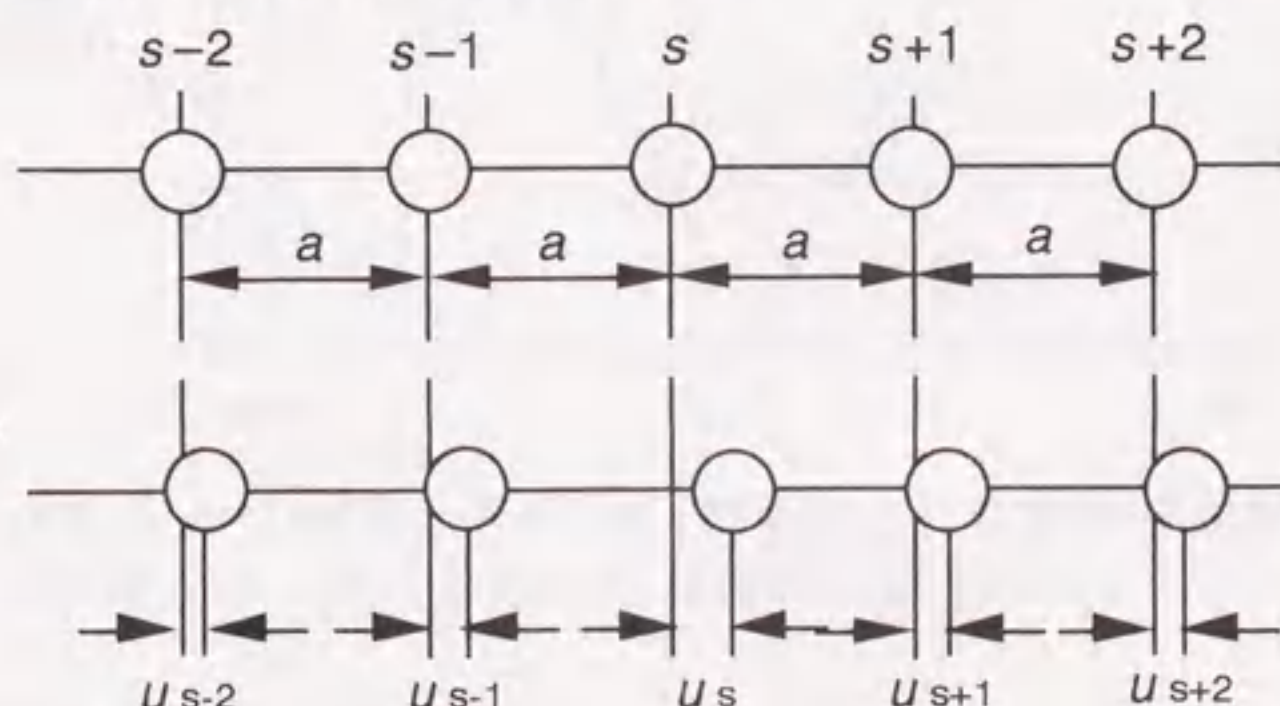


図2.4 一次元に配列した原子の模式図。上が平衡状態，下がある変位を受けた場合。

ここで s 番目の原子面に働く力を隣接間の相互作用だけに限定すると、全体の力は $s \pm 1$ 番目からの寄与となり、力は変位に比例すると仮定しているので、力 F_s は、

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (2.36)$$

となり、原子の質量を M とすると運動方程式は

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.37)$$

である。ここですべての変位が $\exp(-i\omega t)$ に比例する時間変化をする解を求めると、

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.38)$$

これは変位 u に対する差分方程式で次のような進行波型の解を持つ。

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \quad (2.39)$$

ここで a は原子の間隔, K は波数である. 式(2.38)は式(2.39)を用いて

$$-\omega^2 M u_s \exp(isKa) = C u_s \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2\exp(isKa) \} \quad (2.40)$$

となり, $u_s \exp(isKa)$ を両辺から消去して指数関数を三角関数に書き換えると,

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos Ka) \quad (2.41)$$

さらに三角関数の公式から,

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2} \quad \omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right| \quad (2.42)$$

このようにそれぞれの原子は式(2.42)で表されるような調和振動をおこない, その角振動数 ω と波数 K との関係を分散関係という (図2.5).

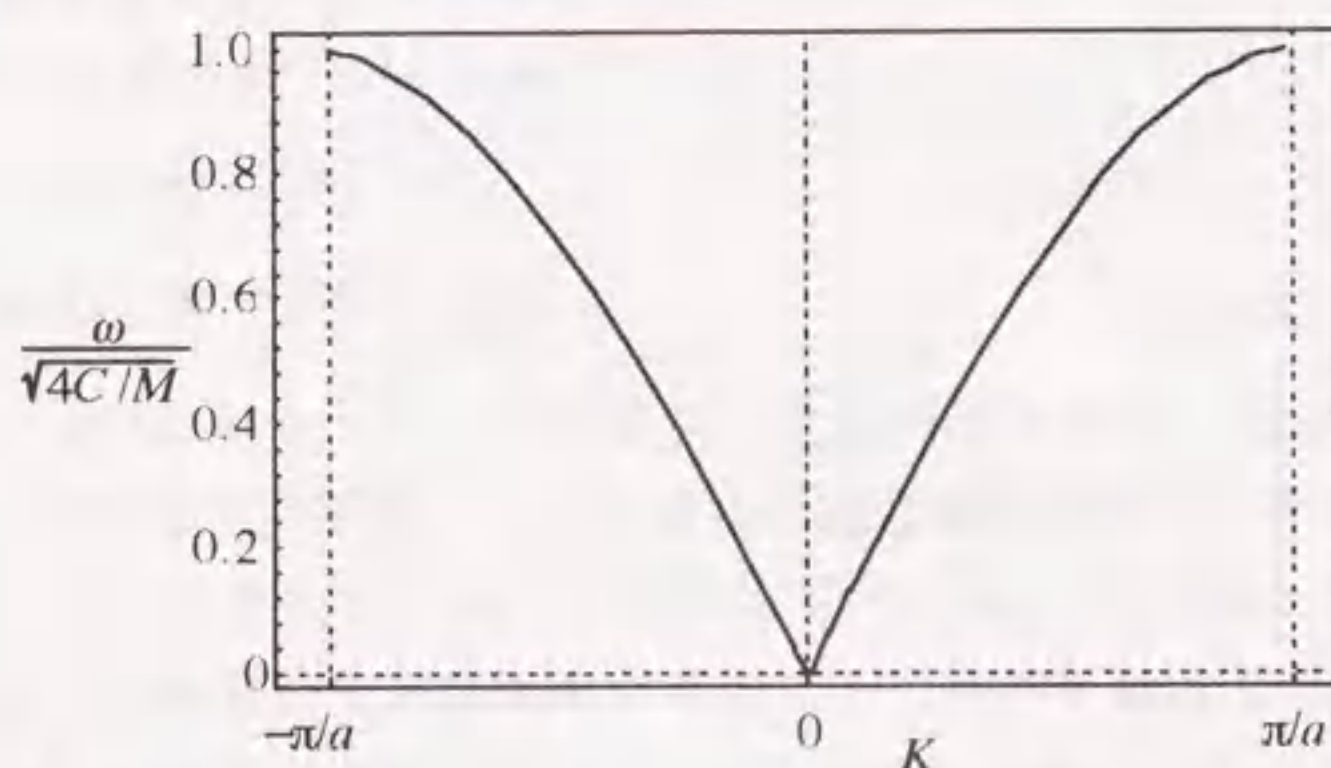


図2.5 K に対する ω の関係. $K \ll 1/a$ (波長 $\gg a$) の領域は連続体近似に対応し, このグラフの傾きは一定, すなわち音速が一定となる.

このようにすべての存在しうる ω の値は $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ に含まれる. またこの波動の群速度は $v_g = d\omega/dK$ で定義され, K が増加すると減少する. これが物質が結晶構造を持つことを考慮したときの波動の特徴である. これは物体にある周波数の振動を加えた際に結晶内部の原子の振動がどのように起こるかを表すもので, この周波数が十分低い場合, すなわち変形がゆっくり起こる場合には連続体を仮定した弾性論が十分に成り立つ. これをこれまでの定式化で調べてみると, 式(2.35)で波数が十分小さい ($K \ll 1/a$) とすればよいので,

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \frac{Ka}{2} \right| \quad (2.43)$$

となり, v_g が一定となる従来の弾性論の結果と一致することがわかる. 本研究では弾性係数の測定に動的測定法である三次元自由振動多モード共振法を使用した. この際に観測する共振振動数は数百 kHz であり実際の結晶では $\omega_{\max} \approx 10$ THz 程度であることから, この測定では物体を連続体と近似しても問題はないと考えられる.

2.3 電子論に基づく弾性係数の計算⁽⁸¹⁾

弾性係数はその物体を構成する原子の原子間力に依存しているが、金属の場合、陽イオン殻の配列の原子間の相互作用よりもむしろ、それらの間を漂う価電子の相互作用が弾性係数に大きな影響を与える。そこで金属に対しては結晶の全内部エネルギーを計算して、結晶を変形させたときのエネルギーの変化を計算することで弾性係数を求める方法が用いられる。Alのような単純金属に関しては準自由電子近似が良く成り立つため、比較的単純な計算で内部エネルギーを導くことができる。妹尾らはHarrison⁽⁵⁰⁾およびHeineら⁽⁵¹⁾によって定式化された擬ポテンシャル法を用いてAlの弾性変形を理論的に考察し、温度0Kにおける縦弾性係数やポアソン比の計算を行って測定値とよい一致をみている⁽⁵²⁾。

ここで使用されたポテンシャル $W^{\text{ion}}(r)$ は

$$\begin{aligned} r \leq R_M : W^{\text{ion}}(r) &= -A \\ r > R_M : W^{\text{ion}}(r) &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{aligned} \quad (2.44)$$

であり、ここで A はポテンシャルの深さ、 R_M はモデル半径、 Z は原子価、 e は電子の電荷、 r は動径方向距離、 ϵ_0 は真空中の誘電関数である。ポテンシャルパラメータ A および R_M はそれぞれ $A = 3.9005 \times 10^{-18} \text{J}$ 、 $R_M = 7.1599 \times 10^{-11} \text{m}$ である。絶対零度における結晶の全内部エネルギー u_i は、二次の摂動項まで考慮して、伝導電子のフェルミエネルギーの平均値 u_{eg} 、電子・イオン相互作用のエネルギーの平均値 u_o 、伝導電子の海の中にある陽イオンの静電エネルギー u_{es} 、およびバンド構造のエネルギー u_{bs} の4項の合計として次のように表現される。

$$u_i = u_{eg} + u_o + u_{es} + u_{bs} \quad (2.45)$$

このうち u_{bs} は構造因子 $S(q)$ 、ポテンシャル $W(r)$ のフーリエ変換 $W(q)$ 、摂動特性 $\chi(q)$ および誘電関数 $\epsilon(q)$ を用いて以下のように表わされる。

$$u_{bs} = \sum_q |S(q)|^2 [W(q)]^2 \chi(q) \epsilon(q) \quad (2.46)$$

ここで q は逆格子ベクトルである。摂動特性 $\chi(q)$ は

$$\chi(q) = -\frac{3Zm}{8h^2 k_f^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_f^2 - q^2}{8qk_f} \ln \left| \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right| \right) \quad (2.47)$$

でありここで h はプランク定数、 m は電子の質量、 k_f は電子のフェルミ波数でありこれは原子容積 Ω を用いて次のように表わされる。

$$k_f = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 Z}{\Omega}} \quad (2.48)$$

式(2.47)で結晶の周期性を表わす q と、伝導電子数の濃度をあらわす k_f の値が $q = 2k_f$ に近づくと対数項が発散的に増大して結晶のエネルギー全体に影響を及ぼす。これをKohn anomalyといい弾性係数の変化に寄与すると考えられる⁽⁵³⁾。

弾性係数の計算は、結晶格子の一軸方向に変形を加えたときの u_i の変化を評価することにより行なうことが可能である。図2.6に示すような一軸ひずみ、一軸応力、せん断の変形を考える。それぞれの変形に伴う原子容積や結晶構造の変化を考慮して内部エネルギー U を計算することはすなわち、エネルギー U を変位 η に対する関数で表すことを意味し、仮想仕事の原理を適用して結晶に作用する力 F を次のように表すことが出来る。

$$F = \frac{\partial U}{\partial \eta} \quad (2.49)$$

この式で得られた力を応力に換算し、これをひずみで微分すると弾性係数が得られる。特に一軸ひずみ変形では弾性スティフネス c_{11} が、また一軸応力モードでは縦弾性係数を得ることが出来る。

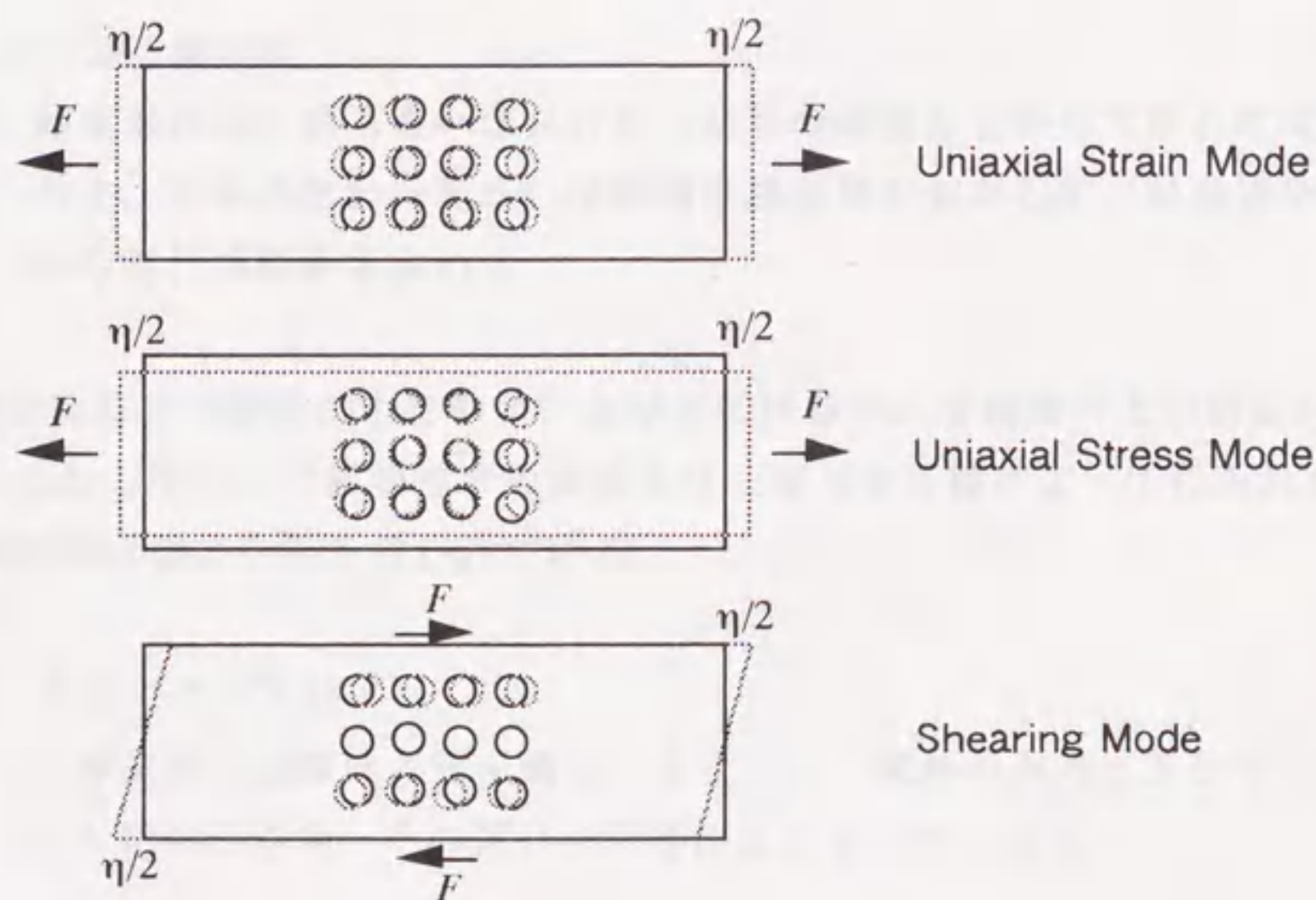


図2.6 各種の変形モード

2.4 弾性係数の測定方法⁽⁸⁰⁾

弾性係数の測定方法は、大別して静的測定法と動的測定法に分類される。前者は十分な時間をかけて静的な応力とひずみの関係を調べるため、その間の温度は一定であり、得られる結果は等温弾性係数と呼ばれる。また後者は、後述のように変形が極めて短時間の為に熱が散逸しないので断熱弾性係数という。以下にそれぞれの代表的な測定方法を挙げ、その特徴をまとめる。

2.4.1 静的測定法

(1) 引張り、圧縮による測定

棒状または板状の試料に引張りあるいは圧縮荷重をかけて、その時の試料のひずみを光学的、電氣的に測定して縦弾性係数を測定する。

これらの測定法の長所としては、弾性係数と共に試料の弾性領域や破断強さがわかること、また弾性係数は応力-ひずみ関係から容易に計算できることが挙げられる。その反面で測定に時間がかかる。一度の測定でひとつの弾性係数しか得ることができない、弾性係数の温度依存性の測定が困難であるなどの欠点がある。

(2) 曲げによる測定法

断面形状が円形あるいは長方形の試料の両端を支持して中心に荷重を与え、中央のたわみあるいは両端の傾き角を測定して、材料力学の式から弾性係数をも求める。

支点や荷重点での摩擦が生じやすい点などに注意すれば精度のよい測定が可能である。この方法による縦弾性率の測定値は引張りや圧縮によって得られた値よりも一様に低い値になると言われている。

(3) 捩じりによる測定法

丸棒試料の横弾性係数を測定するために、試料の両端に捩じりモーメントを作用させ、その捩じり角を測定する方法である。

試料を水平に置くと自重による曲がりの影響が、また試料を垂直にすると引張りの影響がある点に注意する必要がある。

2.4.2 動的測定法

(1) 振子法

針金のような細い試験片に用いられる方法で，一端を固定して他端に錘をつけ，縦振動又は捩じり振動をさせてその時の振動数を測定する。

(2) パルス法

試料中を伝播する超音波の音速を測定して試料の弾性係数を求める。試料の大きさや密度の測定精度が直接弾性係数の測定精度となるので，測定には注意を要する。

(3) 共振法

機械的または電氣的に試料に強制振動を与え，共振周波数を測定して弾性係数を計算する。与える振動は純粹に縦，横，捩じり振動で，縦，横の振動の共振周波数からは E が，捩じり振動の共振周波数から G が求められる。

(4) 多モード共振法⁽⁵⁴⁾

共振法の一つで試料に三次元的な自由振動をさせることが特徴である。異なる複数の試料の振動モードの測定値から弾性係数の計算を行なうために，精度や再現性の良い測定が可能である。本研究で弾性係数の測定に使用した。

これら方法に共通する特徴は，脆性材料や小さな試料の測定ができること，試料に生じるひずみが極めてわずか（ 10^{-6} 以下）であること，弾性係数の温度依存性を計測することが容易に行なえること，測定に要する時間が短いこと，高い精度での測定が可能であることなどがあり，静的測定法に比べて優れた点が多い。

2.5 弾性係数に対する合金組織の影響

本節では金属の弾性係数が、その金属に対して他の種類の元素を添加して合金化した場合にどのような変化を示すかについて概説を行う。このような異種元素は、金属中に溶け込んで固溶体を作る場合と、金属の原子と化合して金属間化合物を作って二相状態となる場合があり、本節ではAl基二元系の合金での弾性係数の変化について概説する。

2.5.1 固溶体の弾性係数

この場合弾性係数は溶質原子の固溶に伴ってその濃度に比例して変化する。例として5.4GPaの高圧力で多くの溶質原子を固溶させたAl-Si系⁽⁵⁵⁾とAl-Cu系⁽²⁹⁾合金の溶質原子濃度と弾性係数の変化を図2.6および図2.7に示す。Al-Si合金ではSiの固溶によって弾性係数は直線的に減少し、Al-Cu合金では逆に弾性係数は上昇している。これらの弾性係数の変化は、溶質原子が母相のマトリックスを歪ませることによる影響と、異種原子がマトリックス中に置換するために母相の電子状態が変化する、すなわち平均の価電子濃度が変化する影響に分けることができる。ひずみが大きい場合には合金の弾性係数は減少し、価電子濃度が減少する場合には弾性係数は増加することが妹尾らによって報告されている⁽²⁹⁾。この中ではひずみによる弾性係数変化の計算を行って、測定した弾性係数からこれを差し引き、合金化による電子状態の変化に起因する弾性係数の変化のみを合金の平均価電子濃度で整理して、溶質元素が単純な電子構造の場合にはこれらにより相関があることが示されている（図2.8）。このように異なる原子を固溶させたときの弾性係数の変化がひとつの直線で表わせることは、電子論的に合金の弾性係数の予測を行なうことが出来る可能性を示唆することから非常に興味深い。

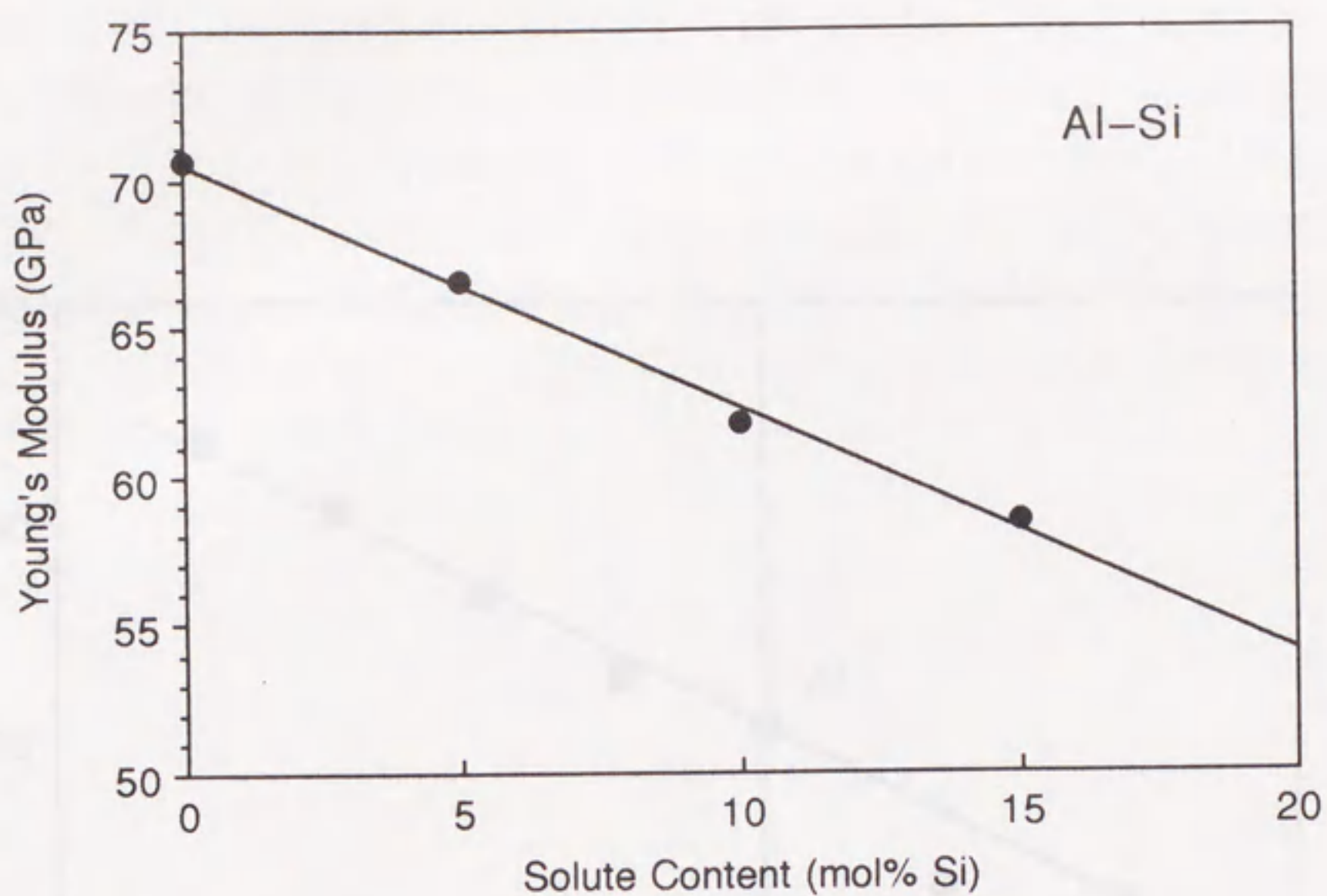


図2.6 Al-Si合金固溶体の縦弾性係数の変化^(5.5)

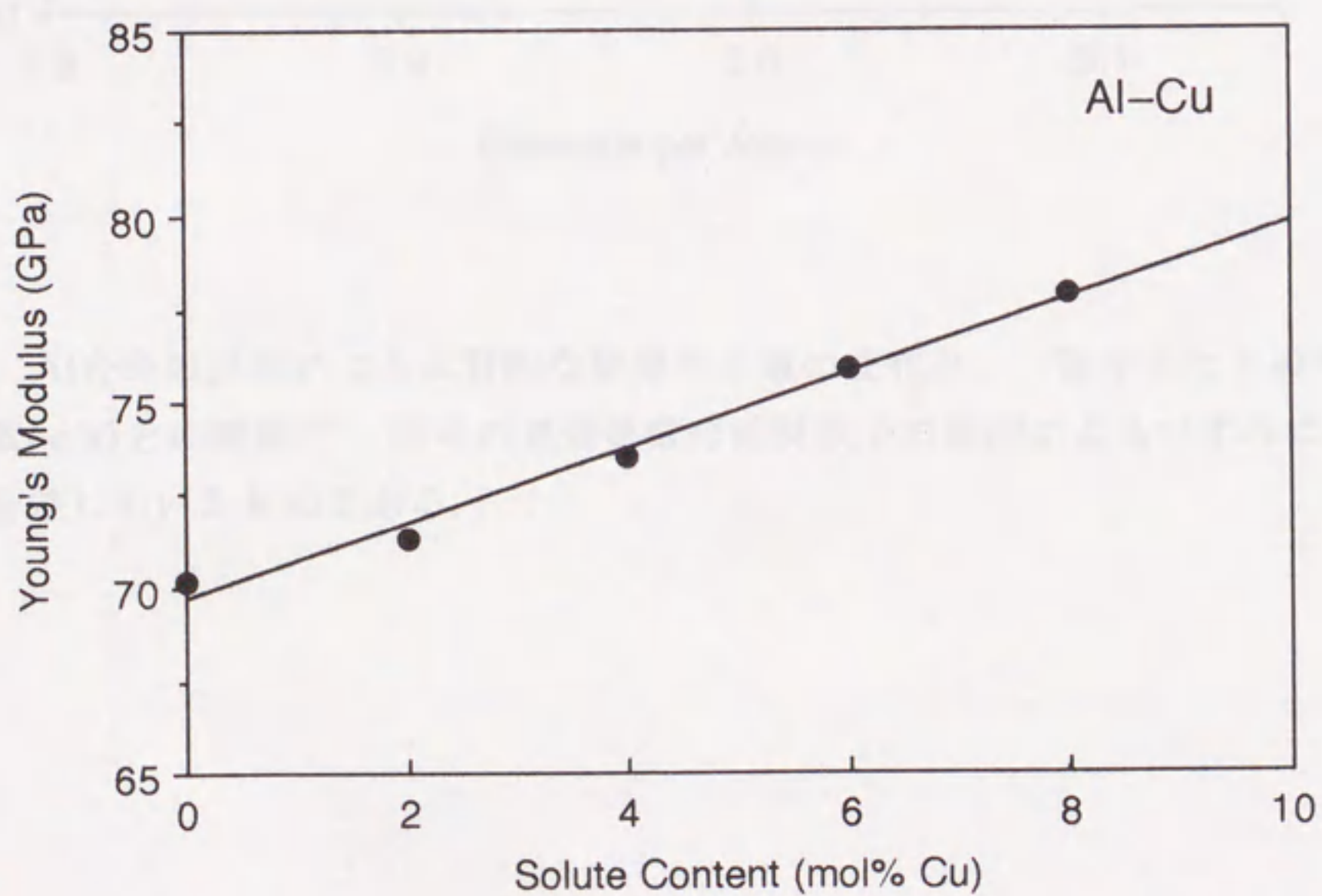


図2.7 Al-Cu合金固溶体の縦弾性係数の変化^(2.9)

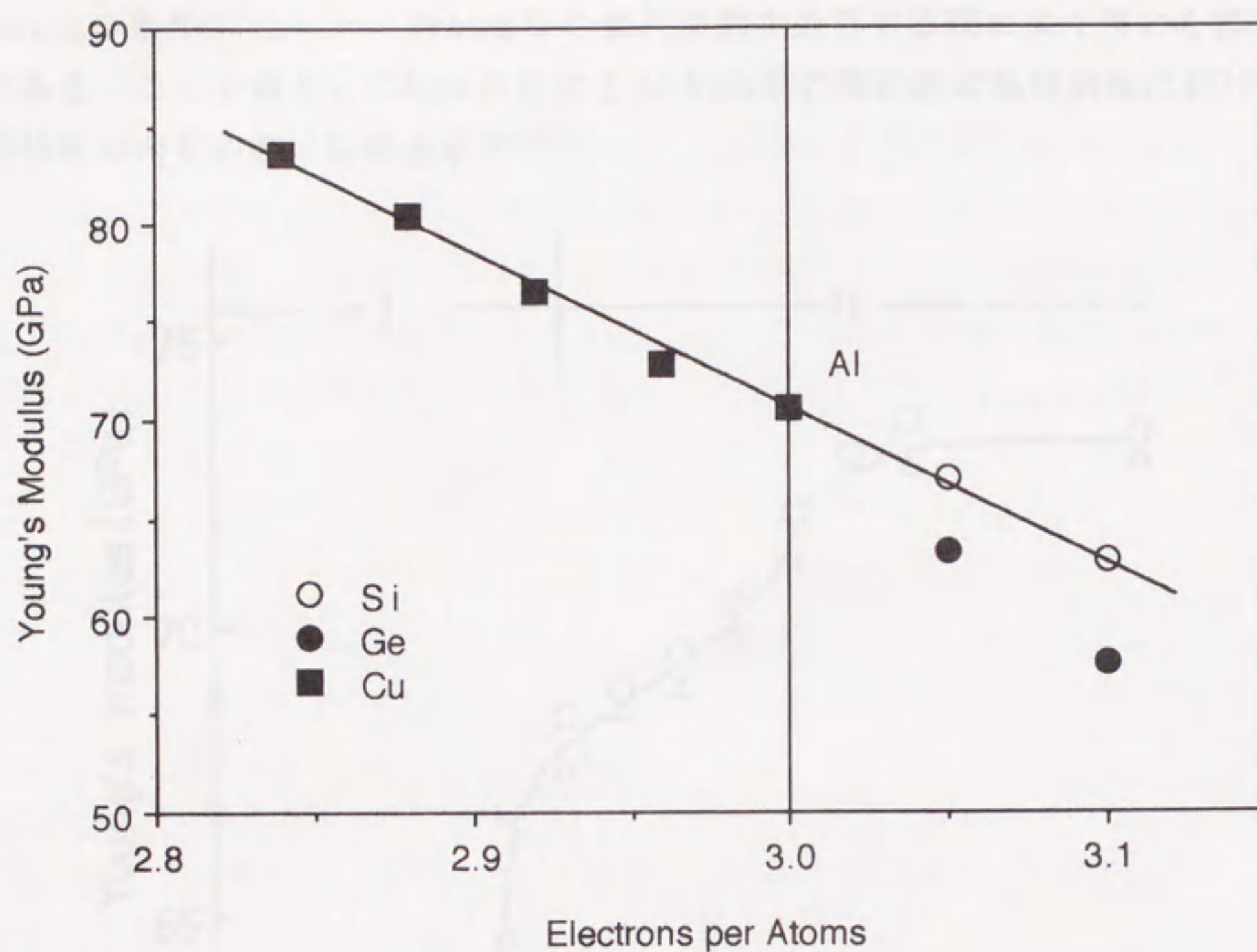


図2.8 Al合金の固溶による本質的な縦弾性係数の変化と、一原子当たりの平均価電子数(e/a)との関係⁽²⁹⁾。図中の弾性係数は溶質原子の固溶によるひずみによる変化を差し引いたものである。

2.5.2 二相状態の合金の弾性係数

合金が例えば固溶相と析出相の二相が混在した状態の場合、弾性係数はそれぞれの相の体積比にほぼ比例する。厳密には析出相と固溶相との間でひずみが一様かあるいは応力が一様なのかによって、前者が弾性スティフネス、後者が弾性コンプライアンスがそれぞれの体積比に比例すると見做され、前者が合金の弾性係数の上限を、また後者が下限を与える。これらの条件はそれぞれVoigtの条件⁽⁵⁶⁾、Reussの条件⁽⁵⁷⁾といい、多結晶体の弾性係数を計算する際によく用いられる仮定である。ここで例として妹尾らによるAl-Si合金の等時時効処理過程における弾性係数の変化の測定結果を示す⁽⁵⁸⁾。

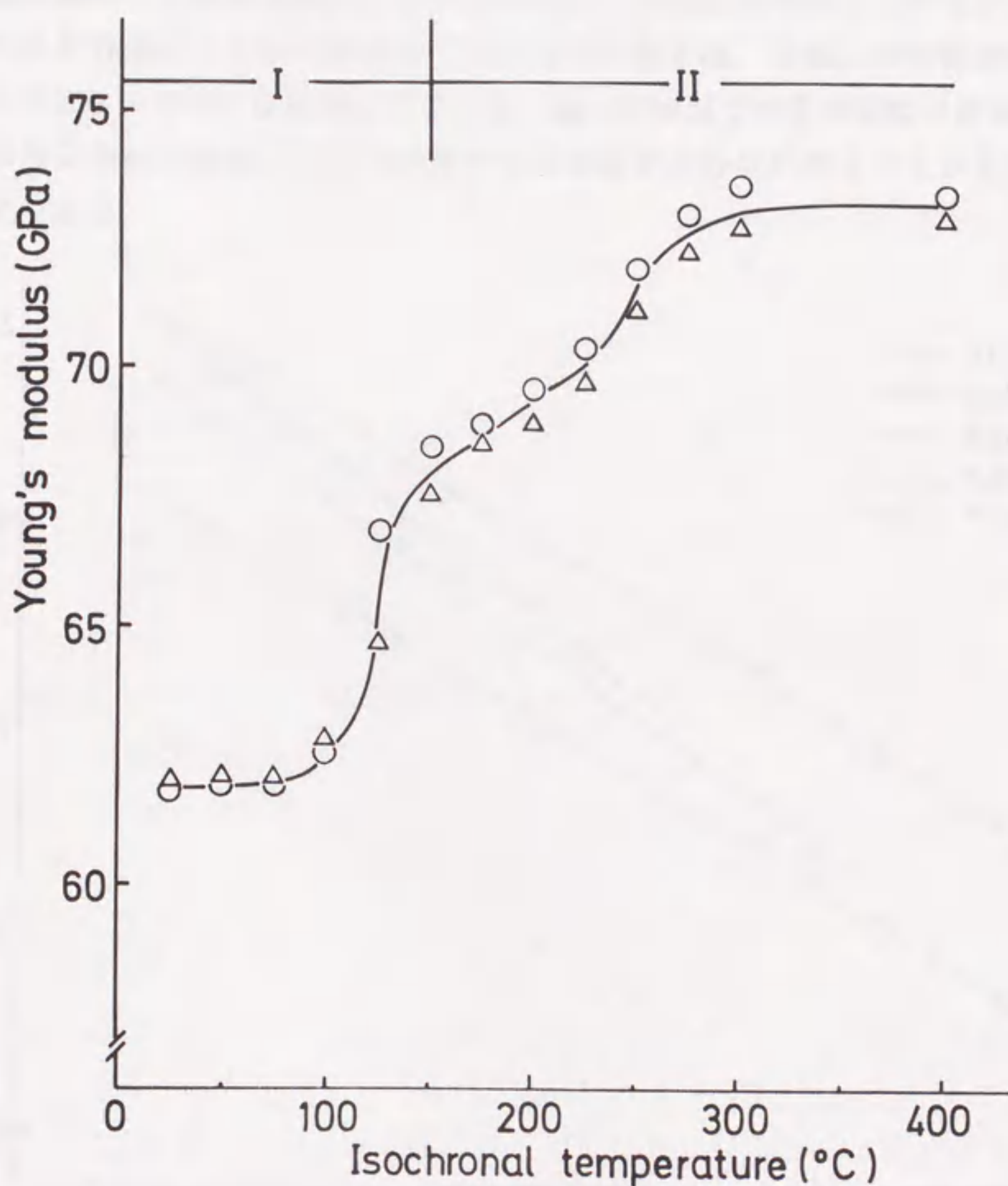


図2.9 等時時効過程におけるAl-Si合金の縦弾性係数の変化

このように時効温度420Kを境に弾性係数の変化は二段階に分けられる。この弾性係数変化が何に起因するかを調べるために、母相であるAl-Si固溶体と析出相であるSiの弾性係数から、Voigtの条件とReussの条件からそれぞれ計算を行って実測値と比較したところ、低温のステージIではひずみ一様の計算値が、また高温のステージIIでは応力一様による値が測定値とよく一致することが報告されている。このことからAl-Si合金の析出過程は初めに整合析出が起こり、次に非整合の状態に変化することが考察され、弾性係数の変化からその合金の組織の状態を明らかにした例として注目される。また妹尾らはAl-Cu合金の温度依存性を報告しているが⁽²⁹⁾、この中で過飽和固溶体単相および時効処理を施して二相分離状態の試料では横弾性係数の温度依存性がそれぞれ異なることが見いだしており、合金の時効による弾性係数の上昇あるいは低下は、室温以外の温度において普遍的ではない可能性が指摘されている。従って室温での弾性係数の測定他に、使用が想定される温度領域までの弾性係数の測定が行なわれることが工学的にも不可欠である。

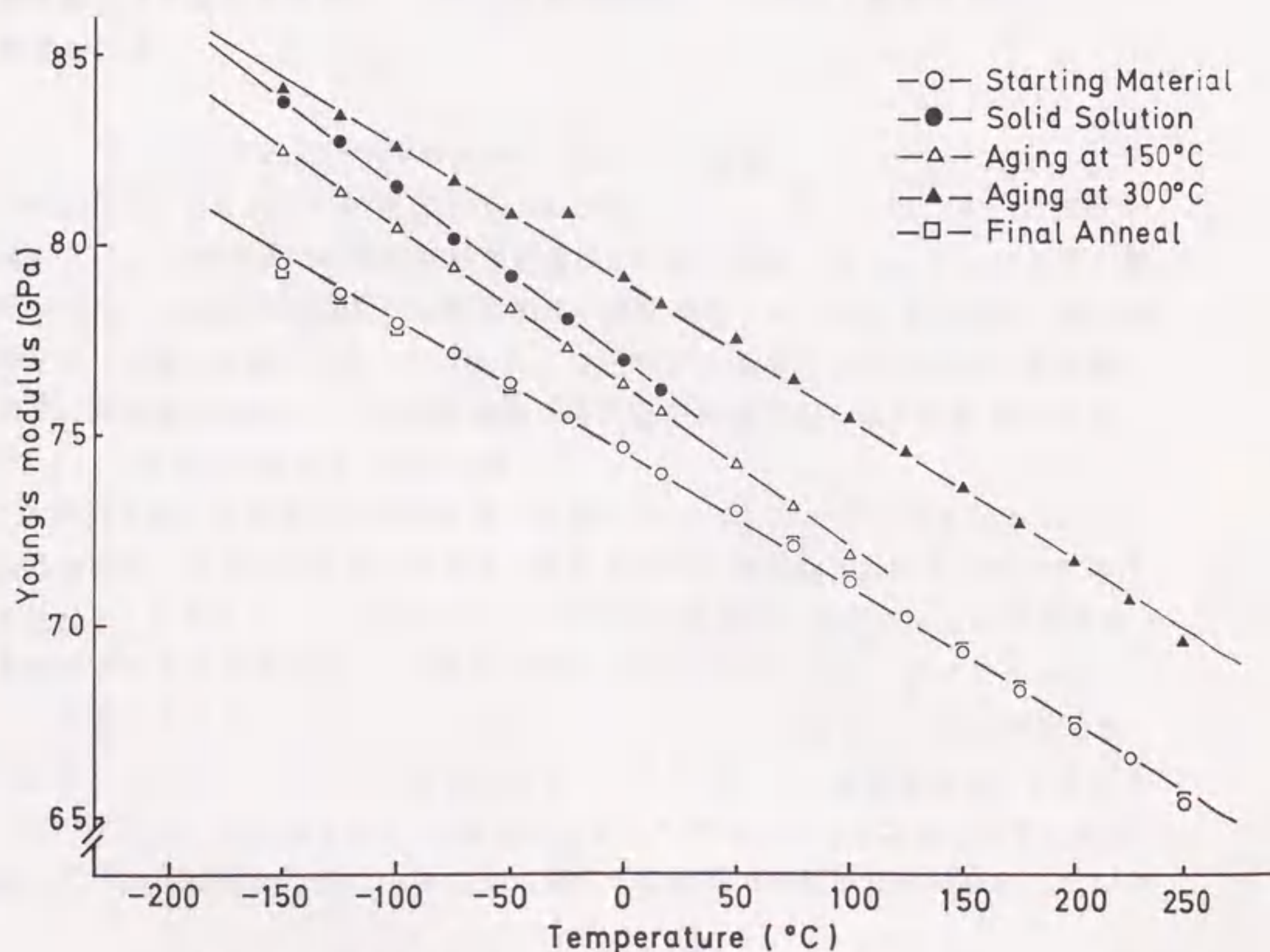


図2.10 Al-6mol%Cu合金の横弾性係数の温度依存性

第3章 実験方法

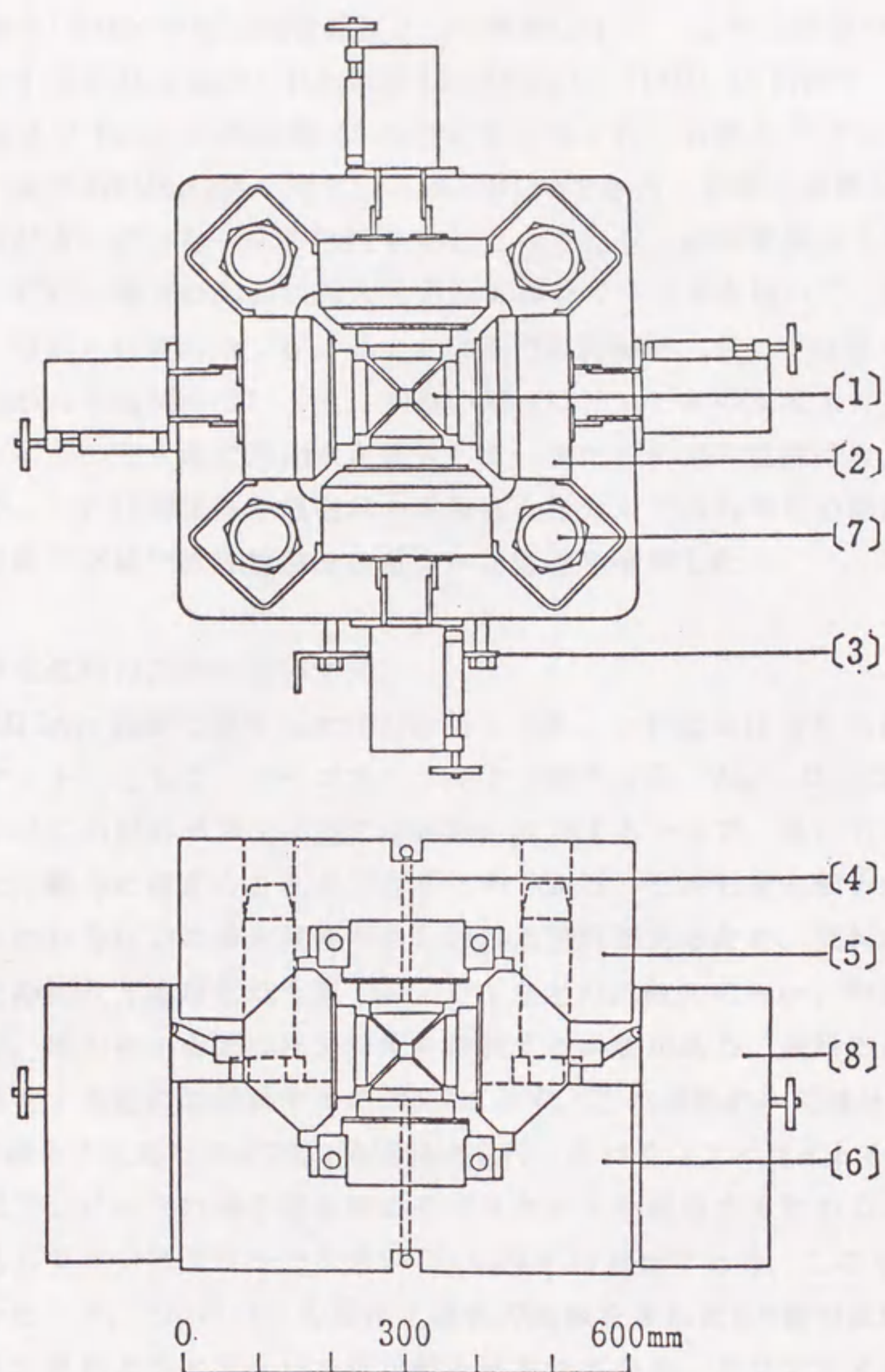
本章でははじめに本研究で用いたDIA15高圧力発生装置とMAX80高温高圧力X線回折装置の作動の原理や構造、使用した圧力セル等を説明する、次に本研究で行った実験を順を追って解説する、初めに出発材であるAl-Li合金の作製法について、次にAl-Li合金系の高圧状態図の決定のために用いたクエンチ法について詳細に述べる、そして高圧力で溶体化処理したAl-Li合金の諸物性（密度、弾性係数、室温での電気抵抗率、マイクロビッカース硬度、X線回折による格子定数）の測定方法を列挙する、さらに前述の溶体化処理を施したAl-Li合金の体積弾性率を圧力-容積関係の測定から行う方法を説明し、また工業的に重要な合金の弾性係数の室温-液体He温度の温度依存性の測定方法を解説する、最後に時効処理に伴う δ' 相や δ 相の析出が合金の諸物性に及ぼす影響を調べるために、溶体化処理材に対して行なった等時時効処理やその間の物性測定の方法を述べる、また溶体化時の圧力効果を調べるために用意した通常処理の合金の作製方法も併せて説明する、そして最後に析出過程における合金の微細構造の変化を透過電子顕微鏡により観察するため、バルク試料の薄化加工の方法と観察の条件について解説を行う、

3.1 高圧力処理および測定のための実験装置の概観

本研究では高圧力下の溶体化処理は立方型マルチアンビル方式の高圧力装置を用いた、この型の高圧装置は試料部の構成が比較的単純であり、アンビル間の隙間を利用して熱電対を通して試料の温度の測定を行うことが出来るほか、圧力媒体としてX線の吸収の少ないアモルファスボロンを選ぶことで、試料の高温高圧力下の状態をX線回折よりその場観察することが可能であるなどの利点がある、

3.1.1 DIA15高温高圧力発生装置

本研究で用いたの高圧力装置の構成を図3.1に示す、圧力室の大きさは15 x 15 x 15 mmで、加圧は立方体の圧力セルを六方から同期駆動されたアンビルで押さえ込むようになっている、それぞれのアンビルは頂面が一辺が15mmの正方形で、全体の大きさは高さが60mm、底面の直径が60mmのWC（タングステン・カーバイド）製である、上下のアンビルは45°の斜面を持つガイドブロックに固定されており、このガイドブロックの斜面によって上下方向の一軸荷重を分力するようになっている、このように4つの側面のアンビルおよび上下アンビルがすべて同期して中心部に向かうので、圧力室に発生する高圧力は静水圧性が高い、この加



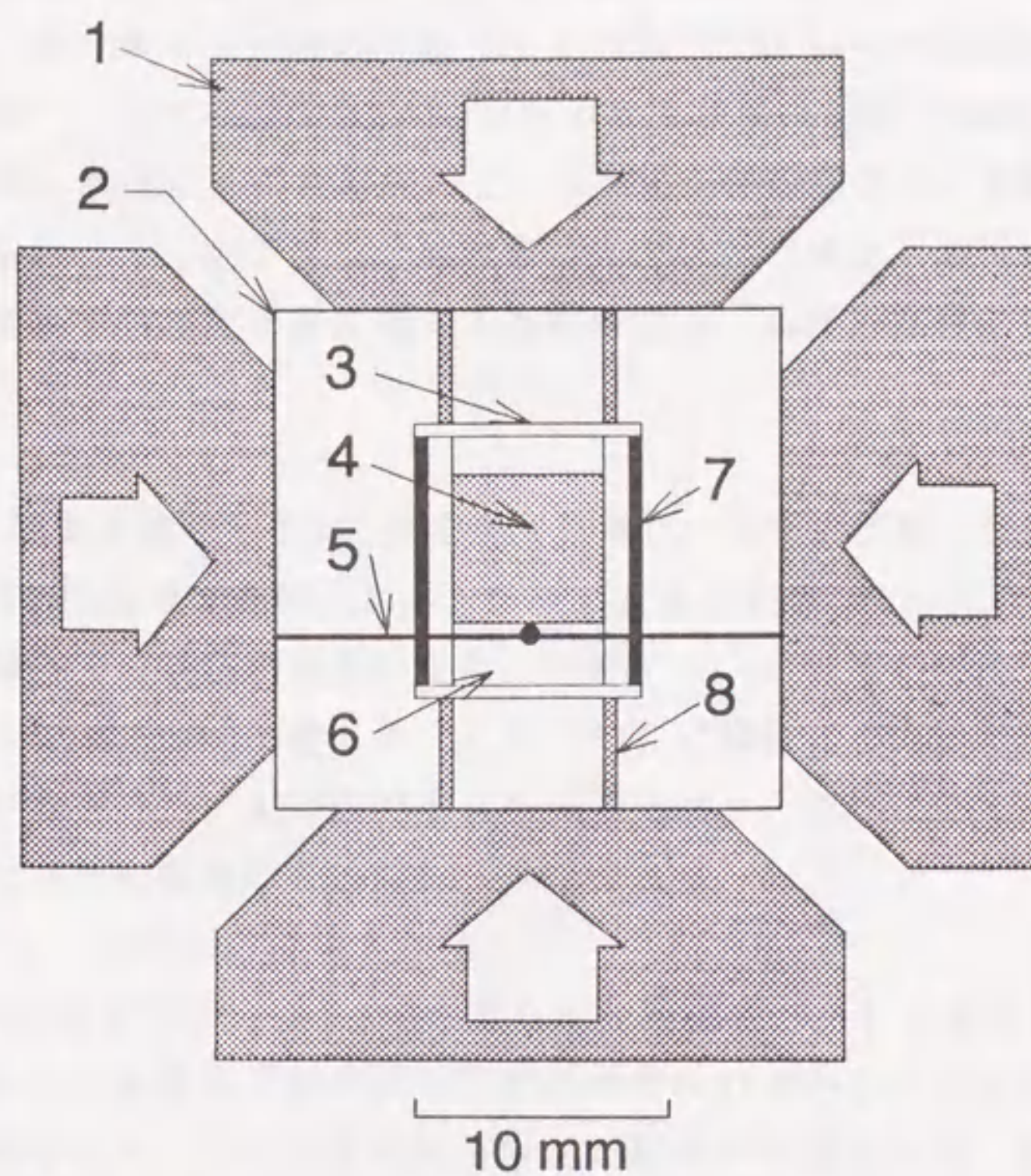
- | | |
|------------------|----------------------|
| [1]WC Anvil | [5]Upper Guide Block |
| [2]Anvil Bed | [6]Lower Guide Block |
| [3]Current Input | [7]Guide Pin |
| [4]Water Jacket | [8]Anvil Lifter |

図3.1 DIA15高压発生装置

圧装置は一軸の1.2MNの耐圧試験機によって駆動される。この試験機の荷重と中心部に発生する圧力はBiのI-II相転移(2.55GPa)、TlのII-III相転移(3.67GPa)およびBaのI-II相転移(5.5GPa)をそれぞれ圧力定点⁽⁵⁹⁾として校正され、試験機の荷重が8MNの時に発生圧力は5.4GPaである。試料の加熱は試料セルに組み込んだカーボンヒータの抵抗発熱によって行う。加熱電流は上下のアンビルを通して行い、電力の制御は最大出力2kWのサイリスタを用いて、試料部の温度を検出しながら付属のコンピュータによるPID制御で、もしくは投入電力をモニターしながら手動調節で行った。加熱の際にはアンビルの温度上昇を防ぐために上下アンビルの通水路に冷却水を導入した。また試料部の温度は投入電力に比例するので、この比例関係を熱電対を組み込んだセルであらかじめ測定して求めておき、以降の実験では加熱電流の電力から温度を換算した。

3.1.2 溶体化処理のための圧力セル

本実験ではDIA15装置で発生した圧力を封じ込め、試料に高圧力を伝える圧力媒体(ガスケット)として、パイロフィライト(葉ろう石- $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)を用いた。これはこの材料が加圧初期には容易に変形する一方で、高圧力下では非常に大きなせん断力に耐えることができるためである。しかしせん断力が大きいと逆に試料に加わる圧力の静水圧性が損なわれる恐れがあるため、試料の圧力を均一化するために六方晶窒化ほう素(hex-BN)などの比較的柔らかい物質で試料を包み込んで、圧力室中心部の圧力勾配を緩和する必要がある。試料に高圧力を印加し、加熱をするための試料セルの図3.2に示す。この試料セルでは圧力媒体として水分の除去のために500°Cで1時間焼成を行ったパイロフィライトを用いた。その大きさはアンビル間の透き間を埋めるガスケットを形成するためのオーバーサイズを見込んで圧力室よりやや大きい20 x 20 x 20 mmである。この中に加熱用のカーボンヒータ、2段目の圧力媒体と試料の絶縁を兼ねたBN製の試料容器、通電用の銅リングおよびステンレス板が組み込まれている。グラファイトおよびBN製の部品は不純物の除去のためにあらかじめ真空炉で1270K、3.6ksの焼成を行ってから使用した。この圧力セルで高圧力処理を行うことのできる試料の寸法は $\phi 6 \times 6$ mmの円柱体である。



- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. Anvil | 5. Thermocouple |
| 2. Pyrophyllite Gasket | 6. BN Insulation |
| 3. Steel Disk | 7. Graphite Heater |
| 4. Specimen | 8. Copper Ring |

図3.2 高圧力溶体化用セルの構成

3.1.3 MAX80高温高圧力X線回折装置

立方加圧型マルチアンビル装置では、アンビルの透き間を通してX線回折実験などによるその場観察が可能である。本研究ではAl-Li合金の圧力-体積関係を測定するために、高エネルギー物理学研究所(KEK)のMAX80高温高圧力X線回折装置を使用した⁽⁶⁰⁾。この装置の基本的な圧力発生機構は前節で説明したDIA15と同じだが、装置全体が放射光のビームラインに設置され、高温高圧下で試料の構造解析を行うことができる。放射光は光速に近い速さで進行する電子、陽電子を磁場によって曲げたときに発生する電磁波で、高圧力実験に適用する際に以下に示すような利点がある。

(1) 高輝度であること

従来のX線発生装置と比較して 10^4 程度強度が強い。高圧力実験ではX線ビームをアンビル間の透き間を通す関係上ビームの径を大きくすることができない上に、試料を覆う圧力媒体での吸収が大きいため、回折ビームの強度が極めて弱くこれを補うために測定には長時間を要した。これに対して放射光を用いた測定では回折ビームの強度が大きいため短時間で測定が可能となり、これまでX線を用いた測定では不可能だった相転移の動的観察も可能である。

(2) 広いスペクトルを持つ白色光であること

可視光からX線領域まで(20-140keV)の滑らかな連続スペクトルを有する。したがって、短い波長の光を選ぶことによって結晶の高次の面からの回折ビームを測定することも可能であり、より詳細な結晶構造の解析が可能である。またエネルギー分散法を用いれば同時に多数の回折線を観測することが可能である。

(3) 発散が極めて小さな光源である

発散が数mradとレーザー並みに小さいため、ビームを試料に対して精密に照射することができる。高圧力実験では圧力が高まるほど試料が小さくなるので、入射ビームの位置決めが正確に行うことができることは大きな利点である。

このほかにも放射光には、偏光であること、極めて発光時間の短いパルス光であるなどの特徴がある。本研究では光源として高エネルギー物理学研究所の、主リング(TRISTAN Main Ring)に付属の電子・陽電子蓄積リング(Accumulation Ring)から放出される放射光を用いた。

MAX80 高温高圧力X線回折装置は圧力室の大きさを選択可能で、WC製アンビルの先端面積が3 x 3 mmから20 x 20 mmまでの中から目的(発生圧力、試料容積、加熱温度など)に応じて選ぶことができる。本研究では6 x 6 mmのアンビルを用いたが、この時は荷重が1MNで発生圧力がおよそ6GPaである。この圧力装置の駆動には最大荷重5MNの高精度油圧制御装置を用いている。図3.3に示すように、放射光源からの入射ビームは入射スリット(S_{iv} , S_{ih})によって縦横方向に

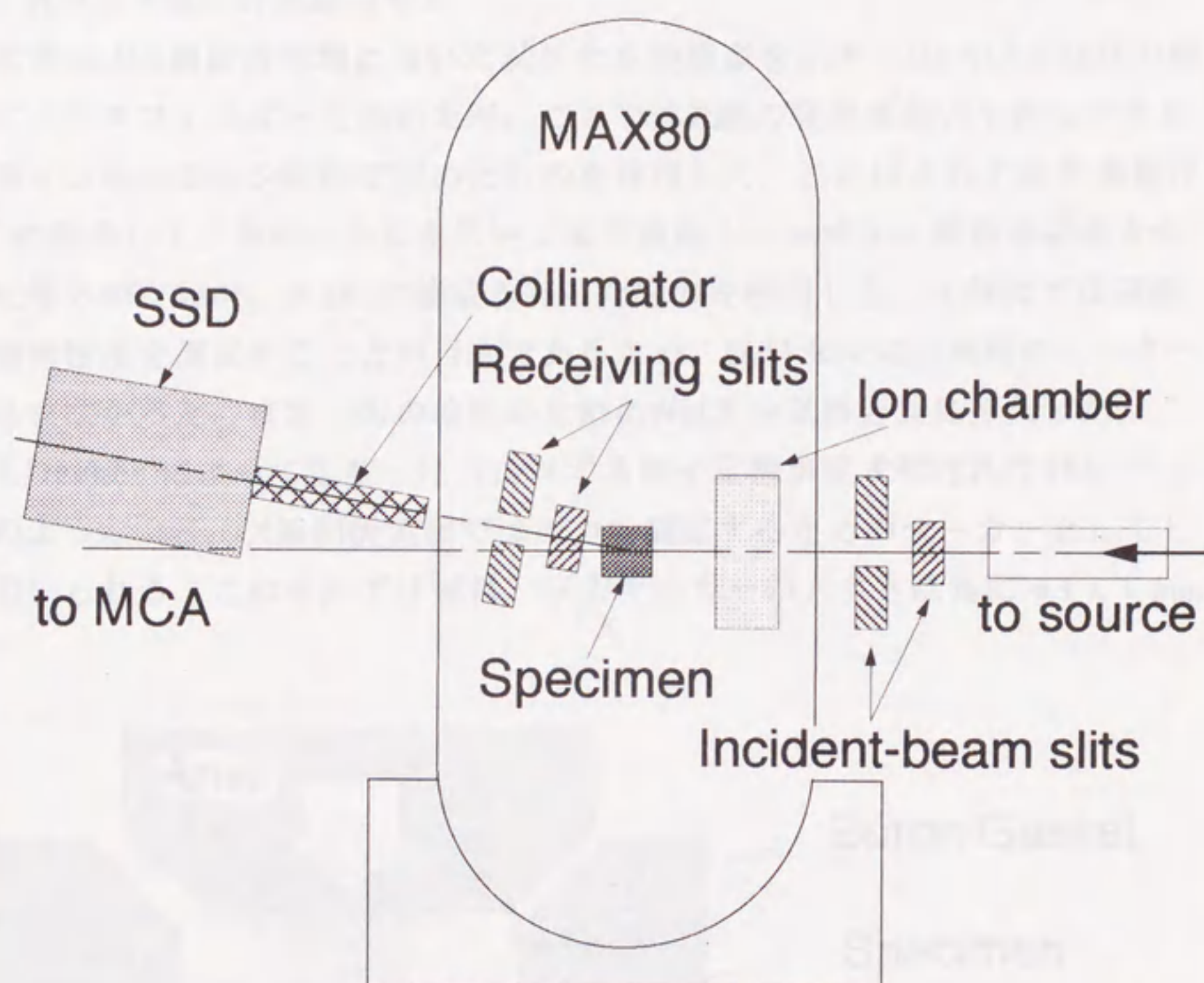


図3.3 MAX80高圧力X線回折装置の光学系の概念図

それぞれ絞られた後にアンビル間の透き間を通して圧力室中心部の試料部に達する。ここで試料によって回折をおこしたビームはコリメータを通り後スリット (S_{rv} , S_{rh}) で再び絞られてGe半導体検出器 (SSD) に導入され、マルチチャンネルアナライザによってそのエネルギー分散を測定する。測定結果は大型計算機に転送され、試料の格子定数や圧力の決定を行う。

3.1.4 高圧力X線回折実験用セル

図3.4に高圧力X線回折実験に用いた試料セルの構造を示す。DIA15では圧力媒体としてパイロフィライトを用いたが、ここではX線の吸収係数の小さなアモルファスボロンをエポキシ樹脂で固めたものを使用した。これはそれぞれを重量比で4:1に混合して、専用の治具を用いて加圧成型し、エポキシ樹脂を硬化させるために電気炉で380K, 7.2ksの焼成を行ったものを使用した。本研究では室温での体積弾性率を測定することが目的であるため、試料セルに加熱用のヒーターは組み込まなかった。また圧力の検出のためにNaClを試料と共に挿入した。NaClはDeckerによって温度・圧力に対する格子定数が定式化されており⁽⁶⁰⁾、本実験のような高圧力X線回折実験では圧力を測定するためのマーカーとしてしばしば用いられる。このセルでは試料、圧力マーカーの大きさは共に $\phi 3 \times 1 \text{ mm}$ である。

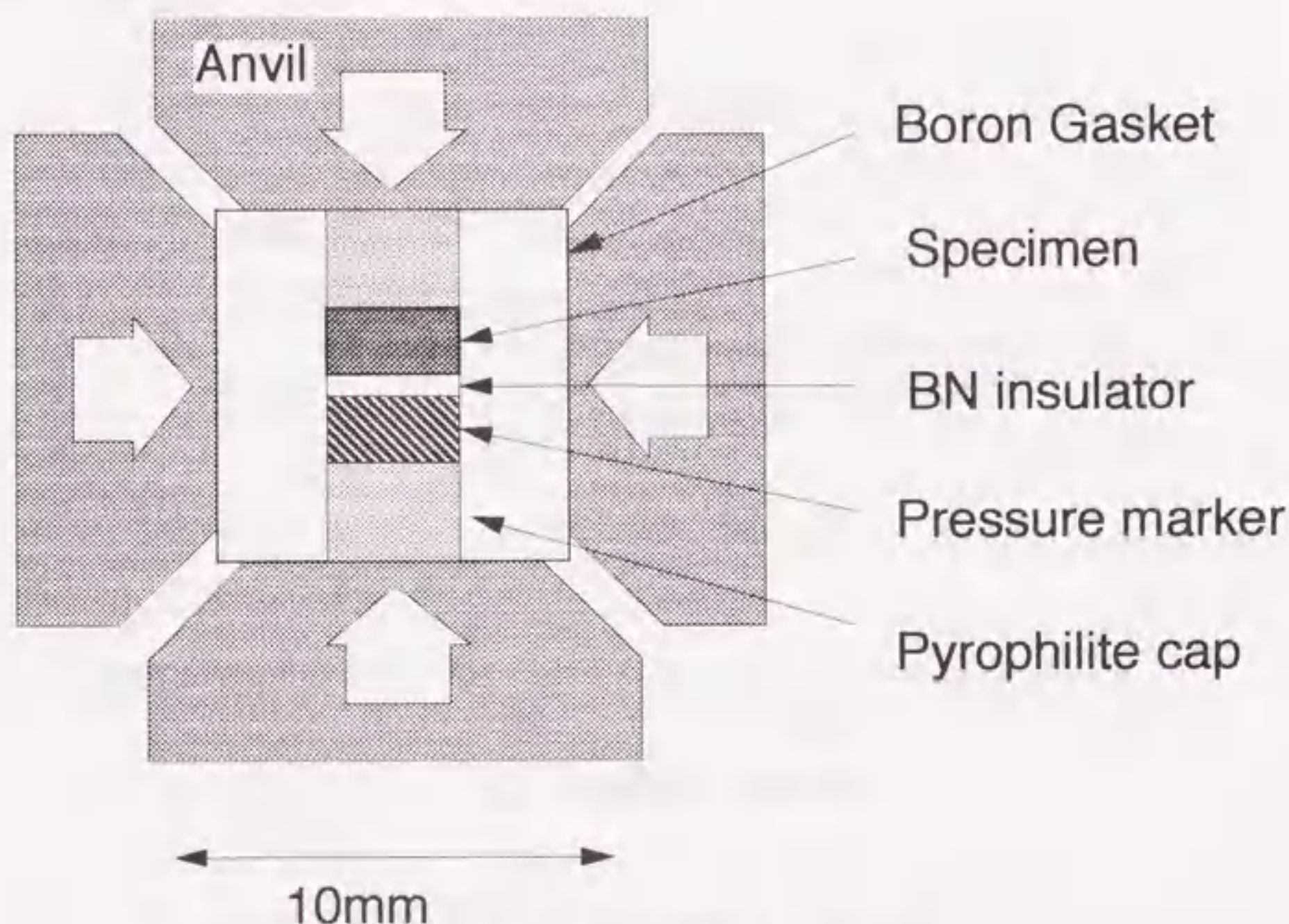


図3.4 高圧力X線回折測定用セルの構成

3.2 実験

3.2.1 Al-Li合金試料の作製

これからの一連の実験に供した試料はすべて、高純度Al (99.99%)とAlLi母合金(81.5wt%Al, 18.5wt%Li)を出発材とした。これを所望するLi濃度となるようにそれぞれ秤量を行い、電気炉でアルミナ坩堝を用いて両者を溶融した。溶融したLiは大気と激しく反応してAlにほとんど溶け込まないため、溶融鑄造は以下の手順に従って行った。まず坩堝にはAlとフラックスのLiClを入れ、この状態で大気中で1070Kに加熱を行う。そしてAlがすべて溶融した後でAlLi母合金を投入して攪拌をおこない、十分に溶湯が均一となった後に鋼鉄製の型に鑄込み、 $\phi 10 \times 100$ mm 程度の棒状の原材を得た。

そして旋盤で $\phi 6 \times 6$ mm 程度の大きさに加工した後、鑄造時の偏析の除去や高圧処理前の試料の相の状態を完全な二相分離に揃えるために、 1×10^{-3} Pa の真空中で670K18ksのアニールを行なった。この状態では試料内部に鑄造時に発生する引け巣などがある可能性があるために密度の測定を行って、その値が二相分離を仮定して計算した値から大きく異なるものを除外した。このようにして作成したAl-Li合金試料をそれぞれの実験に供した。

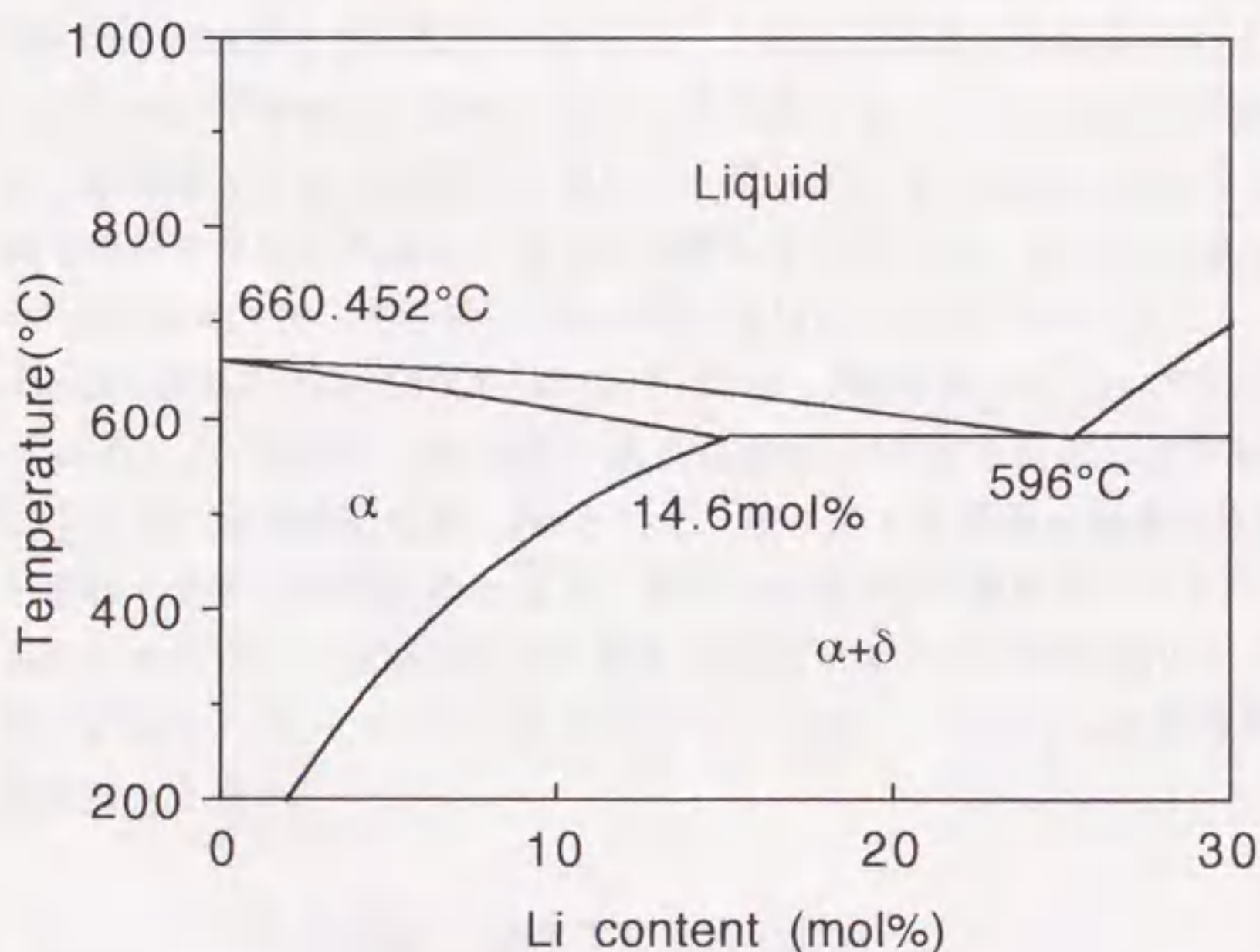


図3.5 Al-Li合金の常圧における平衡状態図⁽⁶²⁾

3.2.2 Al-Li合金の高压状態図の決定⁽⁶⁴⁾

初めにこれまでに報告されている常圧 (0.1MPa) でのAl-Li合金の平衡状態図を図3.5に示す。常圧での平衡状態図を参考にして、5.4GPaの高压力下でのAl側のAl-Li合金の平衡状態図を作成した。本研究では以下に示す二つの実験から状態図の変化を調べた。

第一は固溶限の決定で、DIA15装置で高温高压状態に保持した試料を、高压のままクエンチを行った後に常温常圧に戻して試料を取り出し、ただちX線回折により相の同定を行った。この相の同定は出発材では二相分離の形で存在していた δ 相が高压力下の溶体化により消失するかどうかによってその状態が α 相の单相領域か二相領域かを判断して行なった。ここでは次に示すLi濃度および温度条件について5.4GPaの平衡状態を調べた。5mol%Liの試料については設定温度は570, 640, 850, 960 K, 同じく10mol%Liのものは750, 850, 960 K, 12.5mol%については870, 970 K, 15mol%Liについては960, 1060 K, 20mol%Liと17.5mol%Liの試料については1060 Kで、それぞれの溶体化処理時間は高压力下では拡散速度が遅くなることを考慮して36ksとした。高压装置から取り出した試料はバルク試料からやすりを用いて小量を削って直ちにX線回折による相の同定を行なった。本研究ではX線回折はCu-K α のX線を用いたディフラクトメータ法による粉末X線回折装置 (理学電機 GigerFlex) を用いて行った。

第二は液相固相境界と共晶温度の決定で、これは固溶限の決定と同じくクエンチ法を用いたが、平衡状態が固相か液相かを判断するために、処理後の試料を研磨して金属顕微鏡でその微細組織を観察し、デンドライト組織の生成の有無から平衡状態で液相の存在があるかどうかを判断して行なった。調べたLi濃度および温度は5mol%Liは1170, 1220 K, 10mol%Liは1120, 1170, 1220 K, 22.5mol%Liの試料について1020, 1070, 1170 K, 30mol%Liについては1070, 1170 Kである。この実験では反応性の大きな熔融LiがBNと反応したり酸化することを防ぐために保持時間は約1.2ksとした。取り出した試料は研磨の作業性を上げるためにエポキシ樹脂に埋め込み、最初は粒度800番程度のサンドペーパーによる面出しを行ない、最終的には粒径0.1mmのアルミナ砥粒を用いたバフ研磨により鏡面に加工して、10%NaOH水溶液でエッチングを行なって金属顕微鏡による観察試料とした。

3.2.3 高压力溶体化処理Al-Li合金の諸物性の測定

高压溶体化処理した試料について諸物性の測定を行ない、Li固溶に伴う物性の変化を評価した。試料は前節で固相液相線の決定のために高压力下で溶体化した試料のうち、平衡状態が α 相单相と判断されたものを測定に供した。はじめに高

圧処理を行った際の変形を修正するために $\phi 5 \times 5$ mmに再度精密に加工を行った後に、三次元自由振動多モード共振法による弾性係数測定をはじめとして、アルキメデス法による密度測定、直流4端子法による室温での電気抵抗率の測定、マイクロビッカース硬度、格子定数の測定を行った。

(1) 多モード共振法による弾性係数の測定

本研究では試料の弾性係数の測定のために3次元自由振動多モード共振法を用いた⁽⁵⁰⁾。この測定法によれば直径が数mm程度の円柱体の小さな試料の弾性係数やその温度依存性の測定が可能であり、一回の共振スペクトルの測定からすべての弾性係数を決めることができるという利点がある。ここでは簡単にその原理・手法について述べる。

共振スペクトルの計算は Rayleigh - Ritz 法による近似計算を用いた。試料は $\phi 6 \times 6$ mm程度の円柱体で均質等方性であることを仮定する。このような試料は等二軸対称性なので、試験関数として円周方向には三角関数、柱軸方向に Legendre 多項式を使用し、半径方向には同心円状に要素分割して有限要素法を用いる。共振振動数の測定にはスペクトルアナライザを用い、試料の共振スペクトルを観察しながら振動数を周波数カウンタで読み取るようになっている。試料の加振および振動の検出をおこなう圧電素子には piezo 板 (PZT) を用い、試料に自由振動をさせるために piezo 板の上にサファイア針を取り付けて試料を支えている (図3.6)。

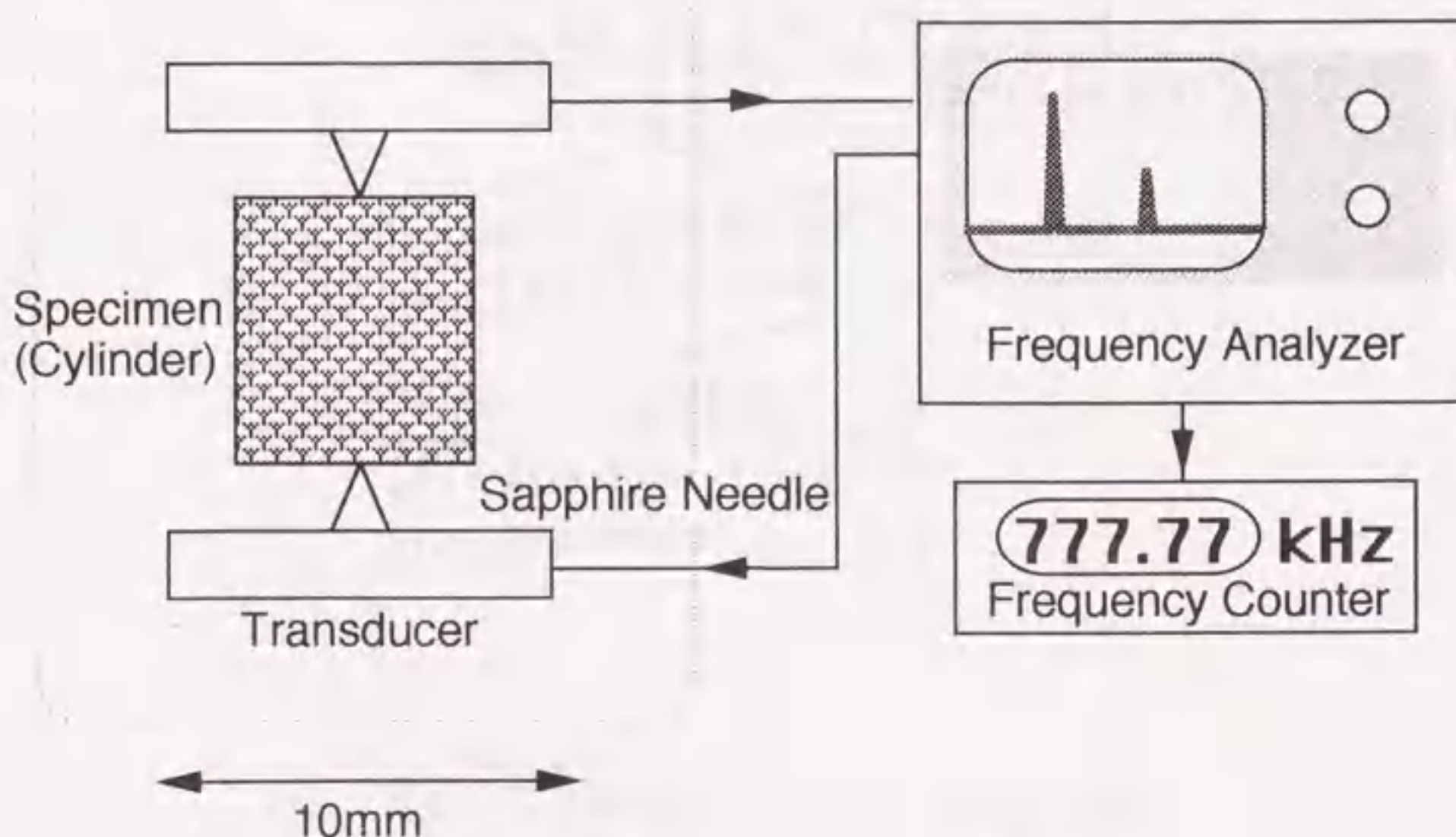


図3.6 多モード共振法の測定系の概念図

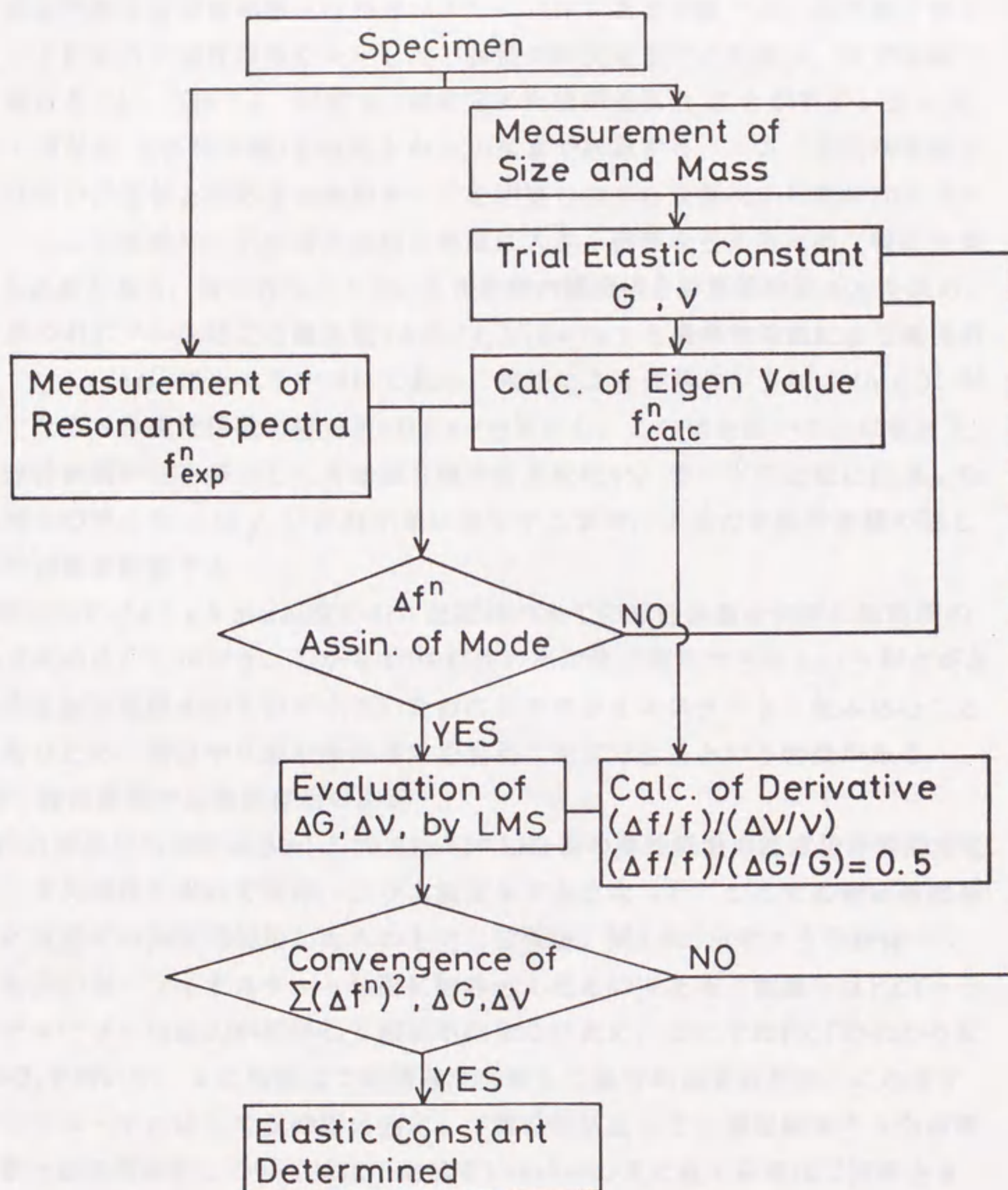


図3.7 多モード共振法による弾性係数測定の流れ

共振振動数は試験片の形状、大きさ、密度および2つの独立した弾性係数を与えれば、先に述べた手法により計算することが出来るが、逆に共振振動数を関数として弾性係数を表現することはできない。したがって弾性係数をパラメータとして、測定された共振振動数と計算値が十分に一致するまで繰り返し固有値計算を行うことによって弾性係数を決定した。弾性係数決定までの手順は、まず試験片の柱軸長さ $2L$ 、直径 2ϕ 、密度 ρ 、仮に定めた横弾性係数 G とポアソン比 ν を用いて固有値(共振振動数)を最低次から30次まで計算する。一方、共振振動数の測定は仮の計算値と対応させ振動モードを同定しながら最低次から概ね20次まで行う。ここで振動モードの同定は決定精度に大きく影響を与えるため、特に注意をする必要がある。次に各モードごとに振動数の観測値と計算値の差 δf_n を求め、固有値のポアソン比による微係数 $(\delta f_n / f_n) / (\delta \nu / \nu)$ と横弾性係数による微係数 $(\delta f_n / f_n) / (\delta G / G) = 0.5$ を用いて最小二乗法により残差の平方和 $\sum (\delta f_n)^2$ が最小となるべき弾性係数の補正量 δG と $\delta \nu$ を算出し、この値を用いて先に仮に定めた弾性係数の値を修正して再度固有値の計算を行い、モードの逆転に注意しながら残差の平方和 $\sum (\delta f_n)^2$ が最小値に収束するまで、上述の手続きを繰り返して弾性係数を決定する。

本測定法には $\phi 5 \times 5$ mm 程度の小さな試料の全ての弾性係数を同時に短時間の測定で求めることができ、しかも0.1%程度の高精度で測定できるという利点がある。また測定装置そのものが小さいために炉やクライオスタットに組み込むことが容易なため、高温や低温の弾性係数を容易に測定できるという特徴がある。

(2) 弾性係数の温度依存性の測定

高圧力溶体化処理によるAl-5,10,15mol%Li合金の弾性係数の温度依存性測定を多モード共振法を用いて液体ヘリウム温度までおこなった。ここでの測定系は基本的に室温での測定で使ったものと同じ装置を、図3.8に示すような液体ヘリウムを用いたクライオスタット装置に組み込んだものである。低温ではPZTトランスデューサーは出力が低下して測定が出来ないため、ここではPZTの代わりにLiNbO₃を用いた。また極低温では導線が振動して雑音が高まるため、これをテフロンチューブに通して支持棒に固定して雑音を防止した。測定結果のうち横弾性係数と縦弾性係数については以下に示すVarshniの式に最小自乗法で回帰させ、0Kでの弾性係数などのパラメータを求めた。

$$C = C_0 - \frac{s}{\exp\left(\frac{t}{T}\right) - 1} \quad (3.1)$$

ここで C は温度 T (K) での弾性係数、 C_0 は0Kでの弾性係数、 s および t は当てはめのパラメータである。

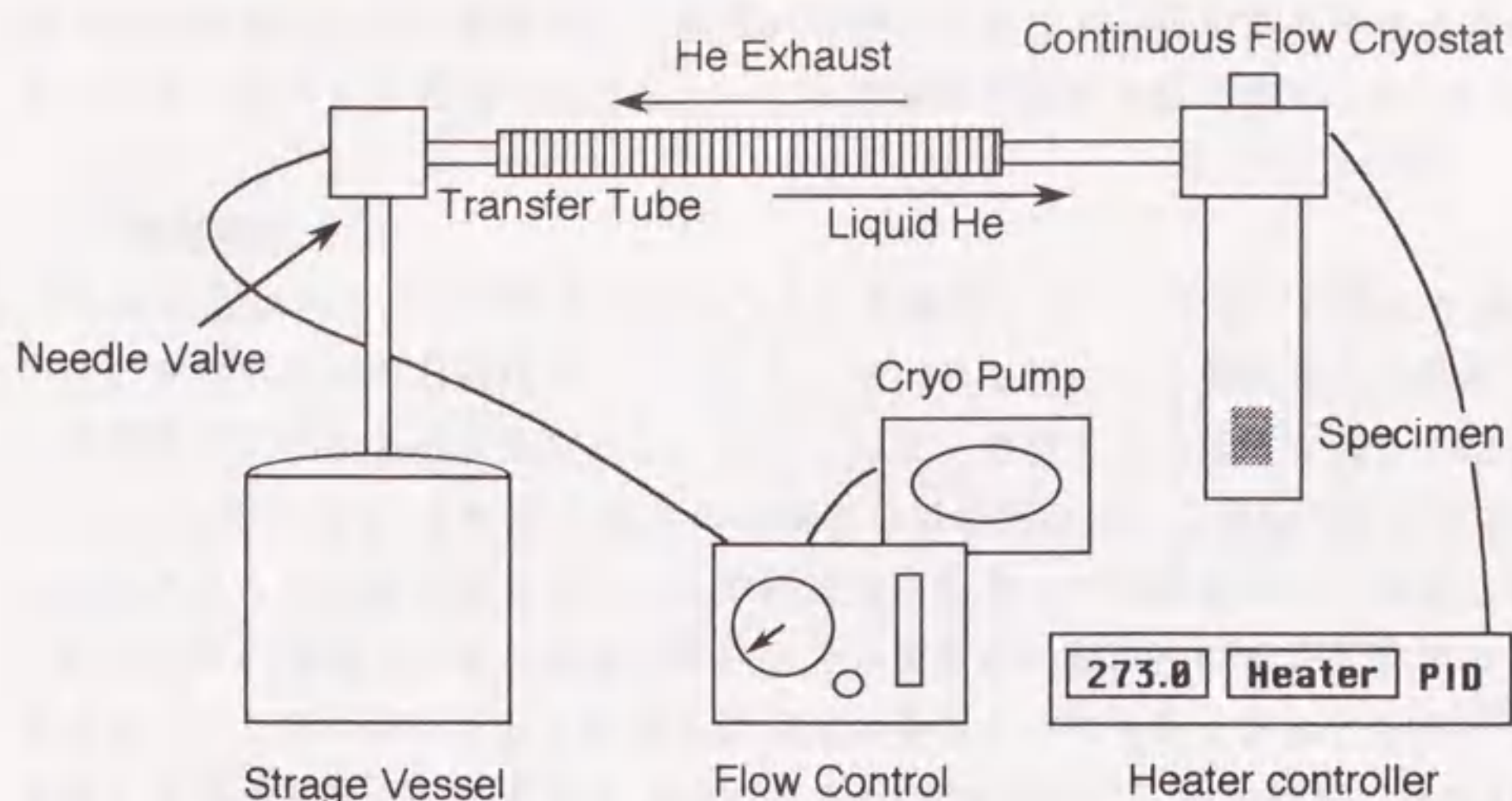


図3.8 極低温用冷却装置の概念図

(3) 高圧力X線回折による体積弾性率の測定⁽⁶⁴⁾

共振法で求められる体積弾性率は横弾性係数とポアソン比から換算したものであった。ここでは試料の体積弾性率を圧力-体積関係から求める実験方法について概説を行なう。測定を行なった試料はあらかじめ5.4GPaで溶体化処理を施したAl-5, 10, 15mol%Liの3種類である。それぞれの処理条件は本研究で得られた高圧力状態図にしたがって、5.4GPaで5mol%Liが850K、10mol%Liが1060K、15mol%が1060Kとし、36ksの保持のあとに高圧力下のままで急冷した。この溶体化処理は本測定の直前に行い、KEKへの運搬中は液体窒素(77K)中に保存して時効を極力防ぐようにした。高圧力X線回折実験は室温(295±1K)のままでプレス荷重を100MNまで5ないし10MNずつ上昇させて、それぞれの荷重での試料とNaClの格子定数をそれぞれ測定した。この測定を同じLi濃度の合金につき数回ずつ繰り返して、すべての結果の平均値を最小自乗法を用いて後出のBirchの状態方程式(3.2)に当てはめることによって体積弾性率を求めた。

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \quad (3.2)$$

ここで B_0 は常圧における体積弾性率、 V と V_0 はそれぞれ圧力が P および常圧(0.1MPa)の試料の原子容積である。Birchの状態方程式は有限ひずみの理論から熱力学的に導出された関係式で、実験的に得られた圧力-体積関係を体積弾性率をパラメータとして表現する方法として高压実験の解析に広く用いられている。

(4) 密度測定

Al-Li合金はAl合金中で最も密度の小さい合金であり、本実験で作成した試料の密度の変化は興味ある物性の一つである。また共振法による弾性係数の測定の際には密度の正確な値が必要である。しかし高圧力処理による試料の大きさは比較的小さいため($\phi 5 \times 5$ mm)、試料の体積と重量の測定値から密度を計算すると誤差が大きくなる恐れがある。そこで密度はアルキメデス法を用いて測定した。これは試料の重量と密度が既知の液体中での重量から試料の密度を計算する方法である。ここでは液体としては試料に気泡の発生するのを防ぐためにあらかじめ煮沸して気体を除去した蒸留水(20°Cで $\rho = 0.9982 \text{ g/cm}^3$)を用いた。試料の密度 ρ は、試料の重量を W 、液中での重量を W_c 、測定時の液温での液体の密度を c として次式で計算できる。

$$\rho = cW / (W - W_c) \quad (3.3)$$

上の各重量をそれぞれ5回ずつ電子分析天秤(Sartorius 2007 MP6)を用いて0.1mgの桁まで読み取り、それらを平均して密度を計算した。

(5) 室温での電気抵抗率測定

電気抵抗率の測定は試料表面での直流四端子法を用いて室温で行った。測定用の4本のタングステンプローブは等間隔で1直線上に配置され、外側の2本のプローブで試料に定電流を流し、内側の2本のプローブで電圧を検出する。測定には定電流電源装置(Keithley Model 220 Programable Current Source)とマイクロボルトメーター(Keithley Model 181 Nanovoltmeter)を用い、GPIBインターフェイスでパーソナルコンピュータPC9801に接続し、データ処理は全てコンピューター側で行う。試料に流す電流を I 、測定された電圧を V 、プローブの間隔を S とすると半無限形状を仮定した試料の電気抵抗率 r は次式のようにして求められる。

$$r = 2\pi SV / I \quad (3.4)$$

本測定では抵抗発熱を考慮したうえで $S = 1 \text{ mm}$ 、 $I = 100 \text{ mA}$ とした。また試料が有限形状であるために生じる等電位面の変化による若干の補正を加えた。測定は一つの試料に対して上面と下面でそれぞれ2箇所ずつ行ない、それぞれの位置で極性を変えて15回ずつ測定してこれを全て平均して試料の測定値とした。

(6) マイクロビッカース硬度の測定

弾性係数が物体の弾性変形範囲での性質を表わすのに対して、硬度は試料の塑性変形に対する抵抗力の指標となる。ここで行った マイクロビッカース硬度測定は、試料の表面を対角面 136° のダイヤモンド圧子で押さえて窪みを作り、その大きさを測定するものであり、測定装置は明石製作所製MVK型微小硬度計を使用した。以下にビッカース硬度の計算式を示す。

$$H_v = \frac{P}{A} = 2 \frac{P \sin 68^\circ}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (\text{kg/mm}^2) \quad (3.5)$$

ここで P は荷重(g)、 A は圧痕の表面積(μm^2)、 d は測定する圧痕の対角線の長さ(μm)である。本実験では場所による測定のはらつきの影響を除去するために一個の試料につき8回程度の測定を行い、その平均値を試料の硬度とした。また測定時の荷重は200gとし、保持時間は30秒とした。

(7) 格子定数の測定

固溶体の格子定数は固溶による格子ひずみや熱力学的に固溶線の変化を計算するうえで必要なパラメータであり、これを精密に測定することは重要である。ここではX線回折をディフラクトメータ法を用いて、 α 固溶体の回折線の角度からその格子定数を計算した。ここでは測定値から精密に格子定数を計算するために決定のためにCohenの方法を用いた⁽⁶⁵⁾。本実験で使用した光学系では測定に際してもっとも大きな誤差はディフラクトメーター軸からのずれによるものであると考えられる。これによる面間隔 d の誤差は次の式で与えられる。

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{D \cos^2 \theta}{R \sin \theta} \quad (3.6)$$

ここで D は反射面の垂線に平行な変位で、 R はディフラクトメーター円の半径である。ここでBraggの反射条件の両辺を二乗して対数を取り、微分した形にすると次式のようになる。

$$\ln \sin^2 \theta = \ln \left(\frac{\lambda^2}{4} \right) - 2 \ln d \quad (3.7)$$

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = -\frac{2 \Delta d}{d} \quad (3.8)$$

これを式(3.6)に代入すると

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = -2 \left(-\frac{D \cos^2 \theta}{R \sin \theta} \right) \quad (3.9)$$

$$\Delta \sin^2 \theta = \frac{2D}{R} \cos^2 \theta \sin \theta \quad (3.10)$$

ここで誤差 $\Delta\theta$ は測定した θ_{obs} と真の値 θ_{true} とを用いて以下のように表すことができる。

$$\sin^2 \theta_{\text{obs}} - \sin^2 \theta_{\text{true}} = \Delta \sin^2 \theta \quad (3.11)$$

従って式(3.10)は上式を用いて次のように書ける。

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) = \Delta \sin^2 \theta = \frac{2D}{R} \cos^2 \theta \sin \theta \quad (3.12)$$

$$\therefore \sin^2 \theta = C\alpha + A\delta \quad (3.13)$$

但し式(3.13)の定数は、

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} \quad \alpha = h^2 + k^2 + l^2 \quad A = \frac{2D}{R} \quad \delta = \cos^2 \theta \sin \theta$$

であり、 α と δ が既知、 A と C が未知数である。これは各回折線毎に一つの式が立てられるので未知数の決定に最小二乗法を適用できる。

$$\begin{cases} \sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \end{cases} \quad (3.14)$$

上式で観測したすべての回折線について和を取り、 C と A とについて解けば真の格子パラメーターと試料位置のディフラクトメーター軸からのずれを計算できる。本測定では(111)から(222)までの5本の回折線を測定し、式(3.13)より真の格子定数を計算した。

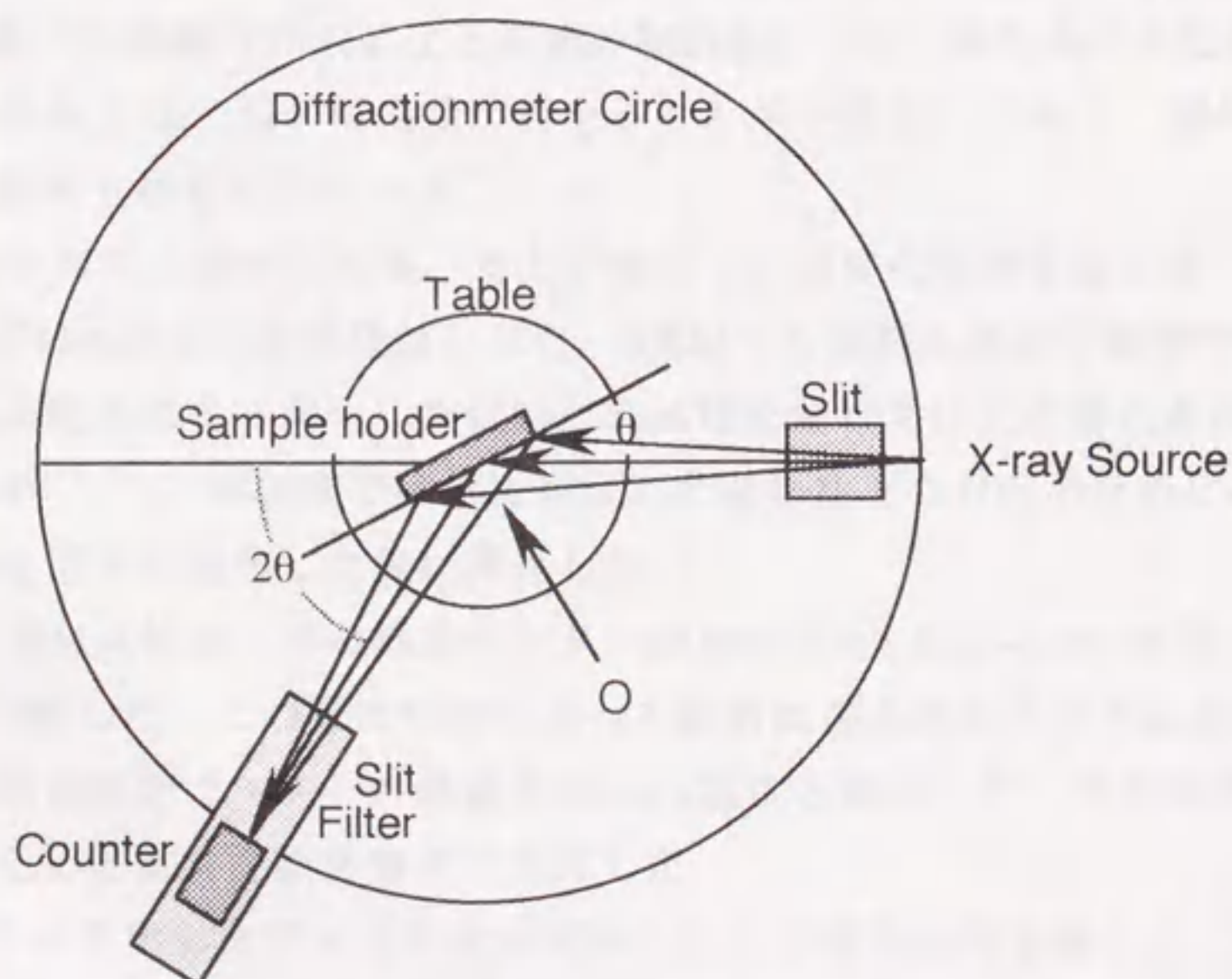


図3.9 ディフラクトメーター装置の幾何的配置図

3.2.4 合金の等時時効実験

本節では、実用上重要な時効析出過程でのAl-Li合金の諸物性を測定した。また溶体化処理時の圧力効果を調べるために常圧での通常の溶体化を行なった試料との比較をおこなった。測定に供した試料はAl-10mol%Liおよび15mol%Liの二種類である。このうち常圧での溶体化処理は平衡状態図に従って、アルゴンを流した電気炉を用いて10mol%Liの試料は823K、15mol%Liは873Kの処理温度で1.2ksの保持を行った後に氷冷水中に投入して行なった。溶体化したすべての試料はX線回折により固溶の確認を行った。時効処理の条件は等時時効で溶体化処理した合金を大気中で30Kステップで303Kから573Kまで、そしてアルゴン雰囲気中で623K、673Kでそれぞれ18ksの保持を行い、それぞれの保持の終了後に室温(293 \pm 1K)で密度と弾性係数、マイクロビッカース硬度、室温での電気抵抗率の測定を行った。また過飽和固溶体から δ' 相および δ 相の析出を観測するために、試料のX線回折測定を行なった。これらの測定法は前節で説明したものと同一である。ただし、密度の測定においては、高温で時効させた試料では δ 相が析出して水と反応して気泡を生じるため、これらの試料については水の代わりにエチルアルコール(C_2H_5OH $\rho=0.793\text{g/cm}^3$ at 393K)を用いて測定した。

3.2.5 透過電子顕微鏡観察

合金の時効処理過程での諸物性の変化の原因を微細組織の変化から明らかにするために、透過電子顕微鏡(TEM)による組織の観察を行った。また高圧力処理と、常圧処理による試料では δ' 相の析出量が異なることが予想されるので、溶体化処理のみの試料の観察も併せて行なった。

試料は5.4GPaの高圧力溶体化処理、および常圧での溶体化処理を施した10mol%Liおよび15mol%Liを出発材とした。TEMで各種熱処理材を観察する場合、初めに0.2mm程度にまで薄化した試料に熱処理を施して仕上げ薄化を行うのが一般的であるが⁽⁶⁶⁻⁷⁰⁾、本研究では先に測定した諸物性との対応のために $\phi 6 \times 6\text{mm}$ のバルク体を溶体化処理した後に薄化した。

試料は初めにTEM試料加工用の低速カッター(RefineTech Saw-Low)を用いて $\phi 6 \times 0.8\text{mm}$ に切断した。この際に切断によって試料に導入されるひずみを極力減らすために切削速度をカッターの周速を20cm/s程度と遅くした。また切削中の温度上昇を防ぐために試料を液体窒素で冷却した。

このようにして切り出したディスク状の試料に対して時効処理を施した。処理温度は323K、373K、473Kとし、酸化を防ぐために試料はガラスチューブにアルゴン封入した状態で電気炉で18ksの保持を行った。

次に試料表面の切削加工による変質層を除去するために電解研磨を行った。ここで使用した研磨液はエタノール(C_2H_5OH)に3%の過塩素酸($HClO_4$)を添加したもので、電極には厚さが0.2mmのステンレス板を用いた。試料は先端が白金で被覆されたピンセットを用いて研磨液に浸し、試料を陽極としておよそ15Vの直流電圧を印加して研磨を行った。研磨中は液温が上昇するため300s程度の研磨と研磨液の冷却(280K程度)を繰り返し、試料の厚さがおよそ0.3mmまで薄化した。

この試料から一番薄くなった部分をφ3mmのパンチで打ち抜き、ジェット式電解研磨装置(Struers Tenupol-3)で最終的な薄化を行った(図3.10)。この装置では試料の両面から研磨液を吹き付けながら研磨を行うようになっており、試料中央部に穴があいた時点で自動的に研磨が終了する。ここでは研磨液としてメタノール(CH_3OH)4:硝酸(HNO_3)1の混合液を使用し、研磨時の液温は250Kに保った。研磨が終了した試料はただちに200Kに冷却したメタノールで洗浄を行った後に真空デシケータ中に保存して、酸化膜の付着を防いだ。

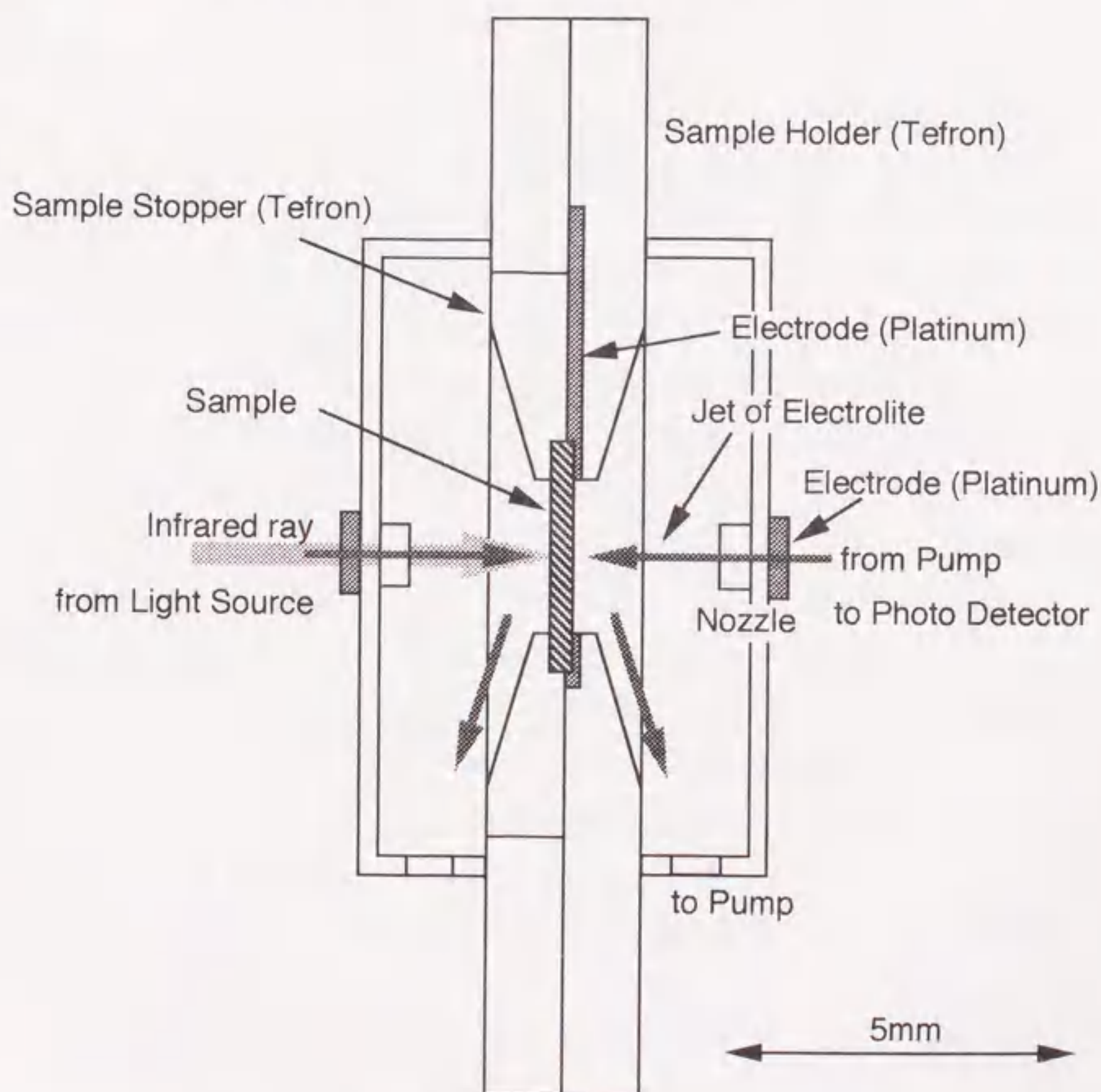


図3.10 ツインジェット式薄化装置の概念図。

薄化加工した試料は、名古屋大学工学部の電子光学実験施設のH-800透過型電子顕微鏡（日立製作所）を用いて加速電圧200kVで観察を行った。観察はWeak Beam法を用いたが、これは試料の δ' 相の回折ビームを用いて暗視野像を結像するもので、このような析出物の観察に一般的に用いられる手法である。観察および写真撮影時の倍率は5万倍とした。撮影したフィルムは、 δ' 相の粒径及び密度を測定するために10倍に引き伸ばして印画紙に焼き付けた。この印画紙にOHP用の透明なシートを重ね、照明ボックスで裏面から光を当てながら δ' 相のマーキングを行なって計数を行なうのと同時に、析出物の直径を測定した。測定範囲内で δ' 相密度や粒径分布が一定であることを確認するため、測定の領域は印画紙上で50 x 50 mmないし100 x 100 mmで3ないし4箇所設定し、それぞれでの結果の比較・平均を行なった。

第4章 結果および考察

本章ではこれまでに行った一連の実験結果を示し、それぞれに考察を加える。最初に行ったAl-Li系の高圧状態図の決定では、得られた状態図に対して熱力学的計算による結果との比較を行い、高圧に伴う状態図の変化が何に起因するものかを考察する。また弾性係数、その温度依存性、密度、電気抵抗率、ビッカース硬度の諸物性のLi濃度依存性の測定結果から、高圧処理により得られる固溶体の材料特性について明らかにする。特に体積弾性係数は高圧力X線回折実験による結果との比較を行い、弾性係数変化の原因を電子論から考察する。また時効回復実験の結果では析出過程での弾性係数をはじめとする物性の変化を示し、溶体化処理時の圧力がその後の時効過程での材料特性の変化にどのような影響を与えるかを考察する。そして透過電子顕微鏡による観察結果から時効過程での δ' 相の数密度と粒径分布の解析を行い、高圧処理が δ' 相の析出に及ぼす影響を明らかにする。

4.1 高圧状態図の決定^(6,3,76)

はじめに状態図を作るための固溶線の決定と、固相-液相線および共晶温度の決定のそれぞれの実験結果をまとめる。図4.1にそれぞれAl-15mol%Liの試料について出発材料であるアニール処理後、5.4GPa、960K、1060Kの高圧力溶体化処理後のX線回折パターンを示す。アニール後の試料では平衡相である α 固溶体と δ 相の回折線が見られる。5.4GPa、960Kの溶体化処理材では δ 相が残存しており平衡状態が二相であると判断した。更に高温の1060Kの溶体化処理によって δ 相は消失し、 α 固溶体単相であると判断できる。このようにして高圧力状態図上では15mol%Liでは固溶線が960Kと1060Kの間を通ると判断できる。他の濃度の合金についても同様に判断を行なった。X線回折の結果ではいずれのLi濃度の試料についても高圧溶体化処理によって δ 相の回折線の消失（ α 固溶体単相）および残存（二相分離）は確認されたが、急冷時の中間析出相である δ' 相が析出していることを示す回折線は見いだされなかった。また溶体化処理直後には α 相単相であると判断したAl-20mol%Liの試料については、AlLiの回折線が処理後約90ks後には出現することが確認された。次に共晶温度決定のための組織観察の結果の例を図4.2に示す。これはAl-22.5mol%Liの試料をそれぞれ5.4GPa 1020K、1120K、1220Kからクエンチした後の光学顕微鏡写真である。図中で1120K、1220Kで処理した試料は液相状態から急冷したことにより生成したデンドライト組織が観察され、1020Kで処理した試料では固相拡散による結晶組織と固溶しなかった金属

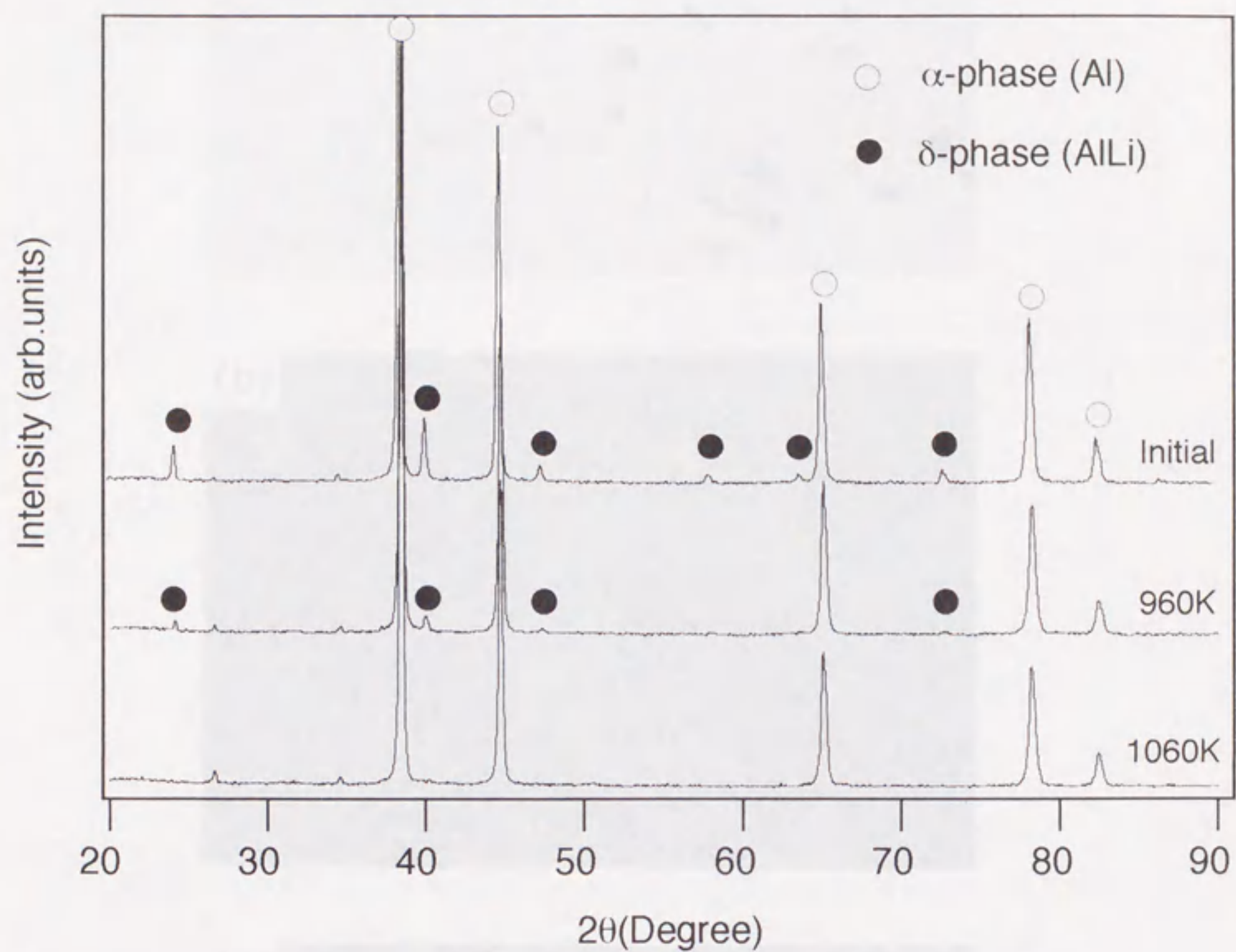


図4.1 試料のX線回折パターン例 回折ピークは○印がAl-Li固溶体 (α 相), ●印が金属間化合物であるAlLi (δ 相) のものである.

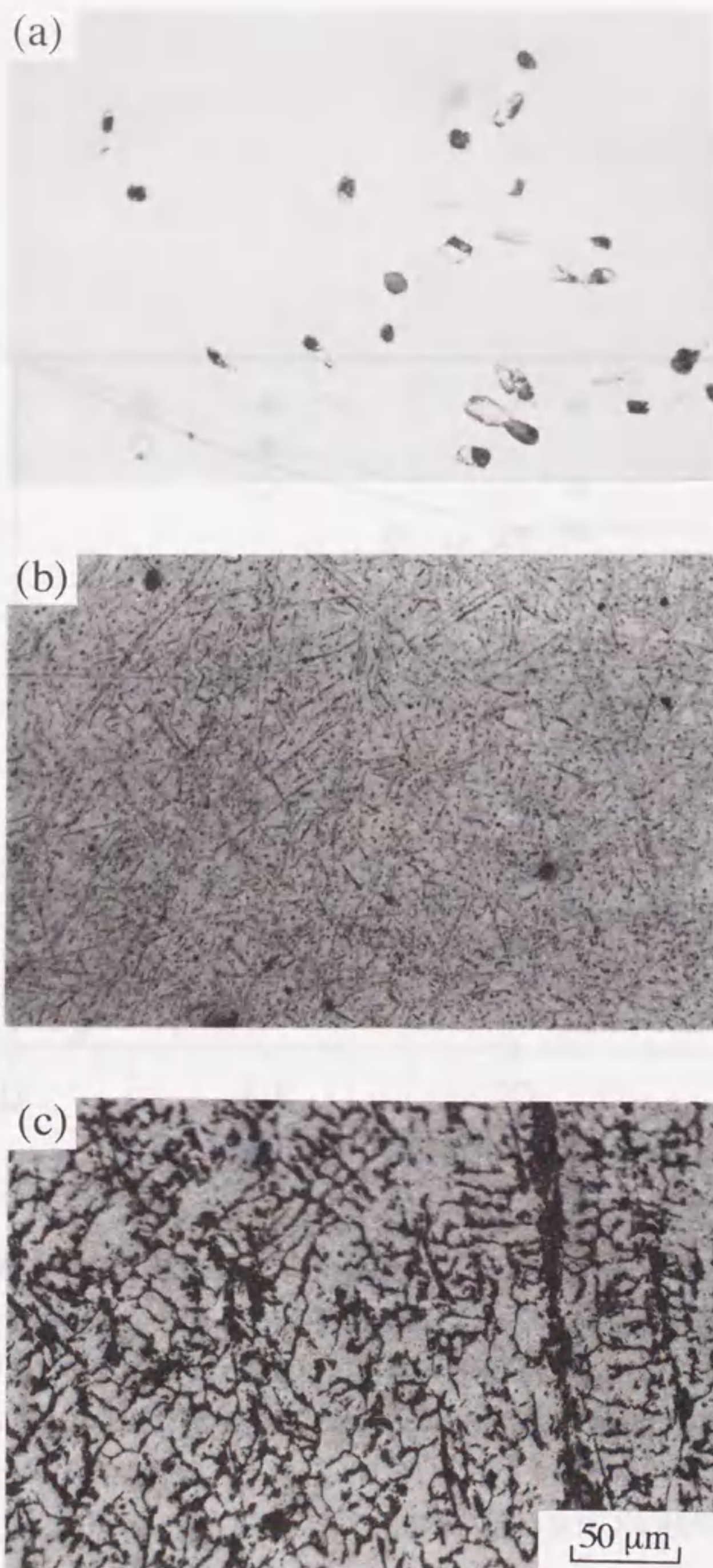


図4.2 試料の光学顕微鏡写真 Al-22.5mol%Li合金を5.4GPaの高圧力で(a)は1020K, (b)は1120K, (c)は1220Kから急冷した.

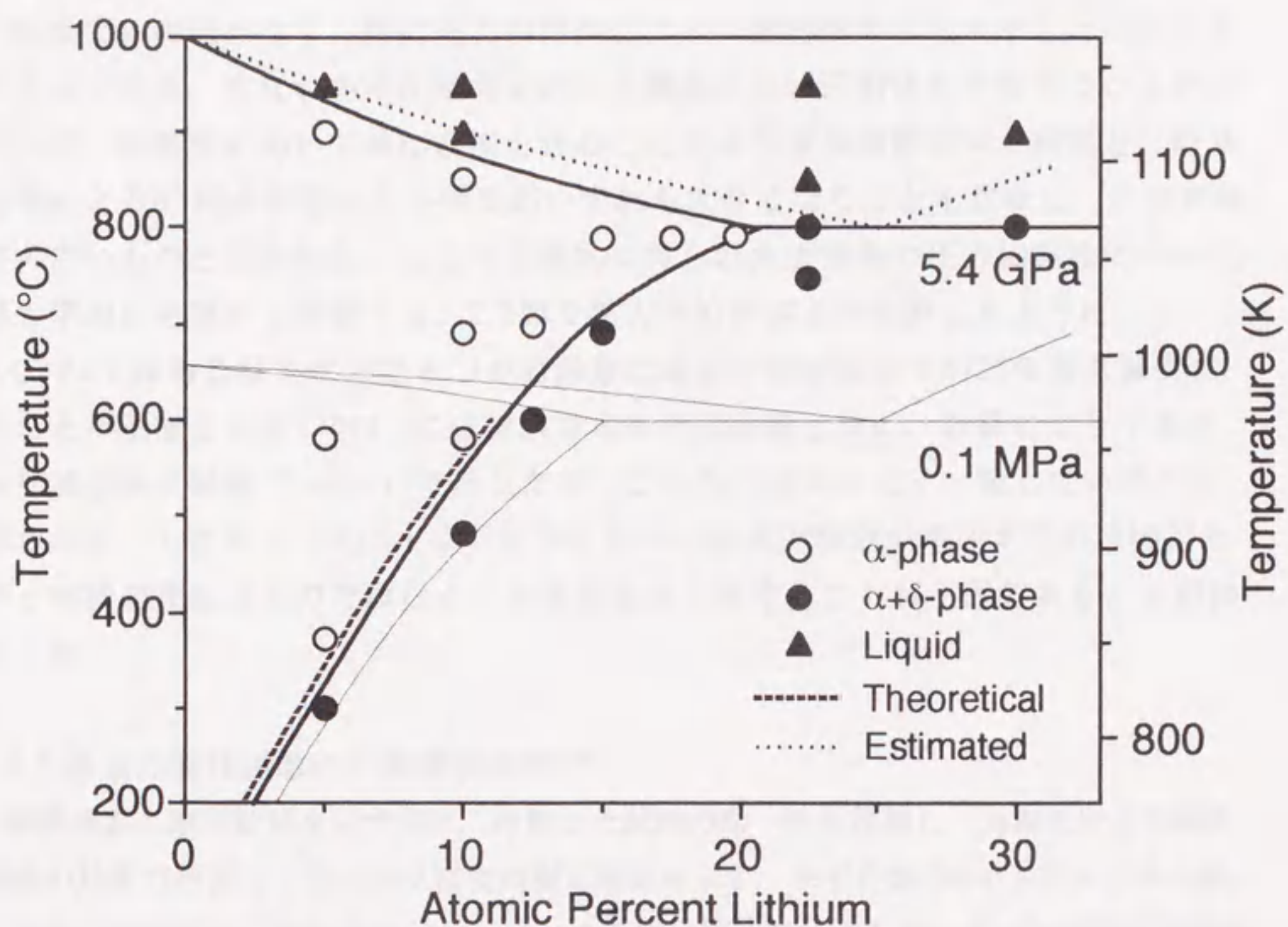


図4.3 本研究で作成したAl-Li系の高圧状態図 図中のプロットは5.4GPaの平衡状態が ●点ではAl-Li固溶体 (α)とAlLi (δ)の2相分離, ○点ではAl-Li固溶体の単相 (α), ▲点では溶融状態であることを示す. 太線は測定点から決定した5.4GPaでのAl-Li系の固溶線と液相固相線で, 本研究では測定を行なわなかった液相-液相固相混合の境界と共晶点のLi濃度の圧力依存性は点線 (.....) で示した. また固溶限の圧力依存性を熱力学的に計算した結果を破線 (-----) で示した. 参考のため常圧下の状態図を細線で示した.

間化合物が観察された。従ってここでは固相-液相線が1020Kと1120Kの間であると判断された。他の濃度でも同様に観察を行ない、固相-液相線を決定した。

以上の実験の結果をより作製したAl-Li合金の高压状態図を図4.3に示す。このように、5.4GPaの高压力下では合金の平衡状態が常圧(0.1MPa)とは異なり、共晶温度は870Kから約1070Kへと上昇し、Liの最大固溶限も15mol%Liから20mol%Liへと拡大することを見いだした。このようなAl-Li合金の高压状態図はこれまでに報告がなく、特に圧力の付加によって固溶限が拡大することは注目される点である。すなわち高压処理において濃度の高い固溶体を作製することが出来れば、固溶体において高Li濃度を含むことによる弾性係数の向上効果と、時効処理による δ' 相の析出による効果がいずれも大きくなることを意味し、この意義は大きいものと思われる。ここで実験的に得られた固溶限の圧力依存性について熱力学的に考察から検討する。2.2節で熱力学的考察より計算したように、5.4GPaではある温度におけるLiの固溶量は常圧の固溶量より約25%程度減少することが予想された。図4.3には実験で定めた固溶線と共に、計算により予想された固溶線を破線(-----)で示したが、これらは非常によく一致していることがわかる。したがってAl-Li系で圧力によって最大固溶限が増加するのは固溶に伴う容積変化によるのではなく、共晶温度が上昇することが主因であることがわかった。

4.2 合金の弾性係数のLi濃度依存性⁽⁶³⁾

弾性係数の測定結果を示す前に、作製した試料の均一性を確認し、共振法による弾性係数の計算で必要となるバルク密度の測定結果を示す。まず合金の α マトリックスの格子定数の固溶に伴う変化を図4.4に示す。ここでは格子のひずみが小さいため測定誤差が相対的にやや大きいものの、変化の傾向はLi濃度に対して一様であると思われる。この変化から計算される格子ひずみはおよそ-0.01で、文献値0.010⁽⁷³⁾と良く一致していることを確認した。この格子定数を用いて計算したX線密度とアルキメデス法により測定したバルク密度のLi濃度依存性を図4.5に示す。X線密度 ρ_x は試料のLi濃度X(mol%)と、その α マトリックスの格子定数a(Å)を用いて次のように計算した。

$$\rho_x = \frac{4 \times \left\{ \left(1 - \frac{X}{100} \right) \times 26.98 + \frac{X}{100} \times 6.94 \right\}}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} \quad (4.1)$$

バルク密度はLi濃度の増加に従って減少し、その割合は-1.875(g·cm³/mol%Li)であった。バルク密度とX線密度はほぼ一致しており、試料全体わたり空隙などの欠陥や密度の異なる析出相の存在はなかったものと判断された。

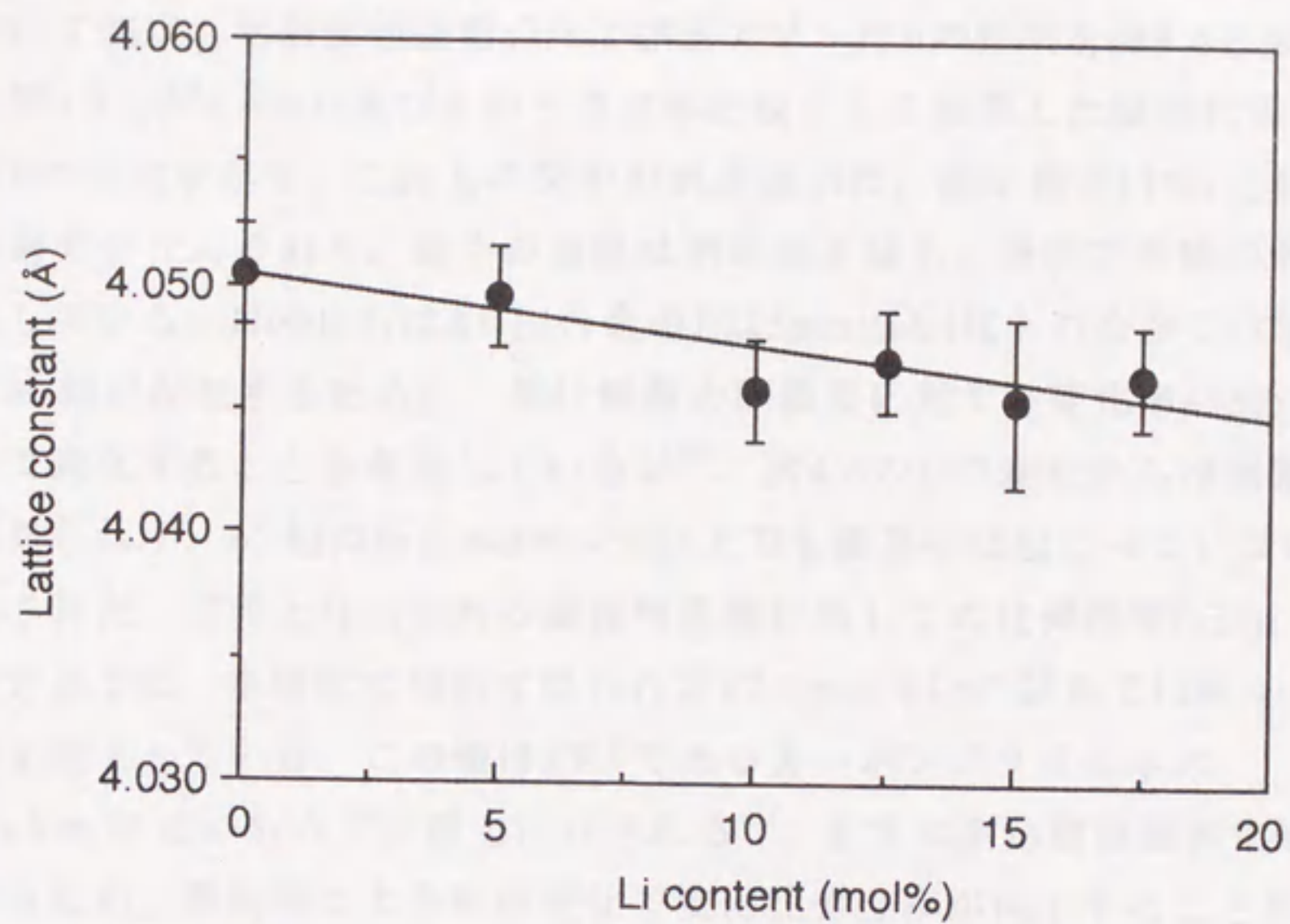


図4.4 α マトリックスの格子定数のLi濃度依存性

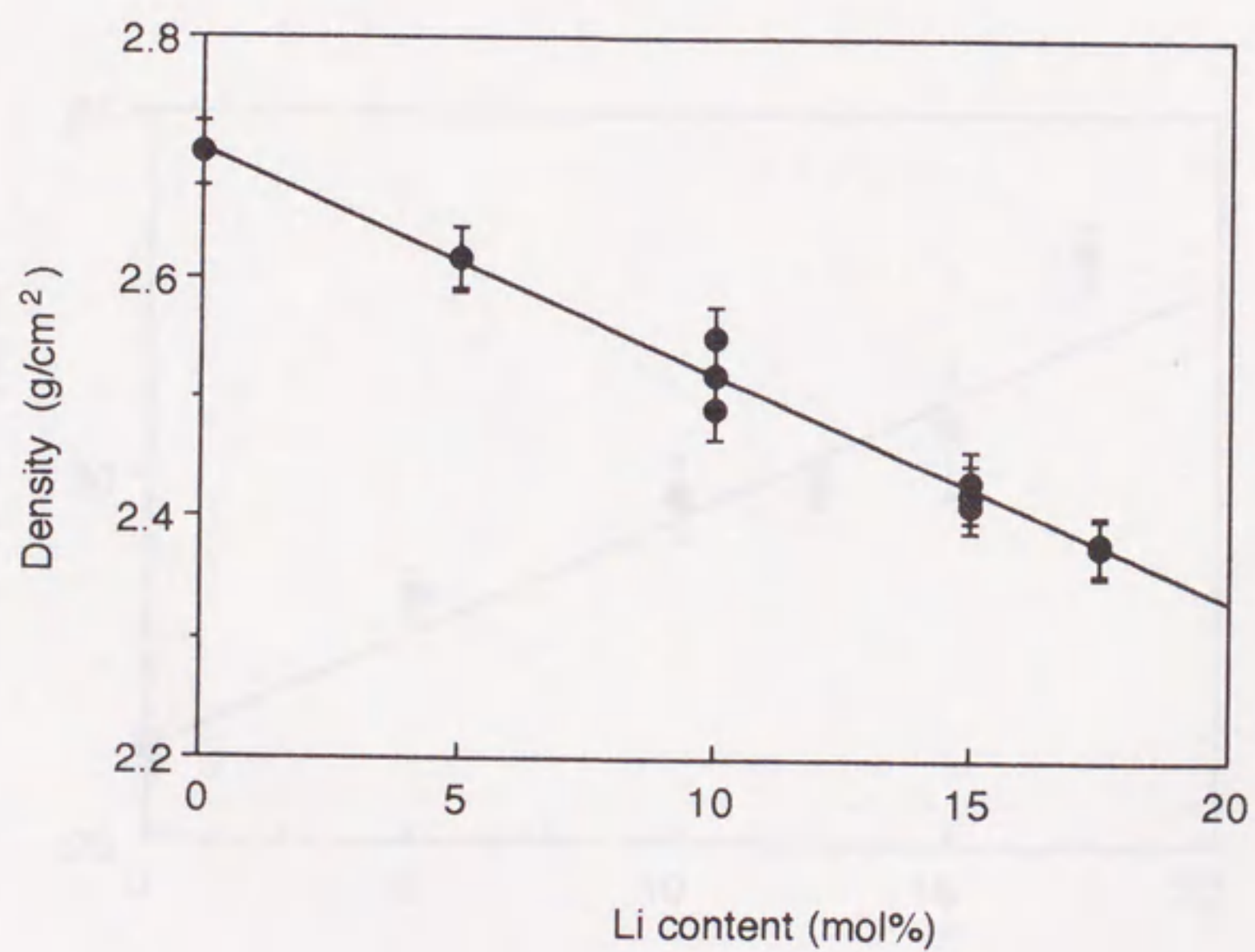


図4.5 合金のバルク密度およびX線密度のLi濃度依存性

4.2.1 多モード共振法による測定結果

高圧力状態図をもとに得られた固溶体の弾性係数のLi濃度依存性について、共振法を用いて測定した横弾性係数 G およびポアソン比 ν の結果を図4.6と図4.7に示す。また図4.8と図4.9に G 及び ν から等方体を仮定して換算した縦弾性係数 E と体積弾性率 B の変化を示す。これらの図中の誤差表示は、測定誤差(1%)と測定のばらつきの両方を含んでおり、図中の直線は測定点を最小二乗法で直線回帰した結果を表わしている。NobleらはAl-Li合金の E は5mol%Li以上の合金では急冷中に析出する δ' 相が存在するために、弾性係数のLi濃度に対する変化率が5mol%Liを境にして変化することを報告しているが⁽⁹⁾、図4.6の G の変化からは明確な勾配の変化は見られず、 δ' 相の析出が5mol%以上でも顕著には起こっていない可能性が示唆された。実用上注目される縦弾性係数に関しての比弾性率(E/ρ)は図4.10に示すように、本研究で初めて得られた17.5mol%Liの試料では純Alに比べて40%以上向上している。この値はFRPであるカーボンポリイミドの40GPa/kg/cm³に近いもので実用上注目される⁽²⁾。また本測定値は溶体化処理材のものであるため、熱処理による析出硬化で更に比弾性率が向上することも期待できる。このように高圧処理により常圧で得られるよりも高いLi濃度の均一固溶体を得られるため、材料改質の一手法として高圧処理の有効性が示唆された。

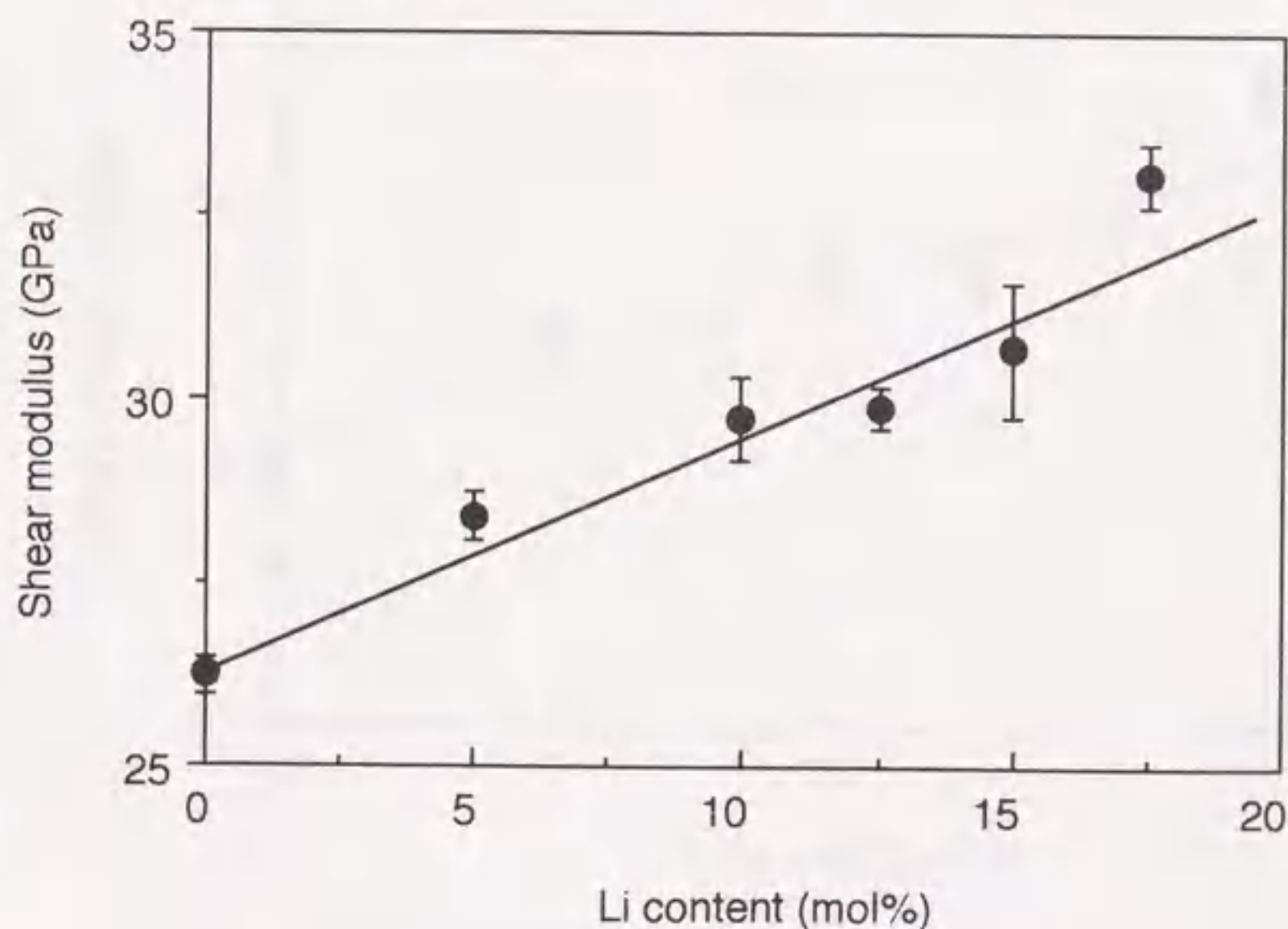


図4.6 横弾性係数 G のLi濃度依存性。

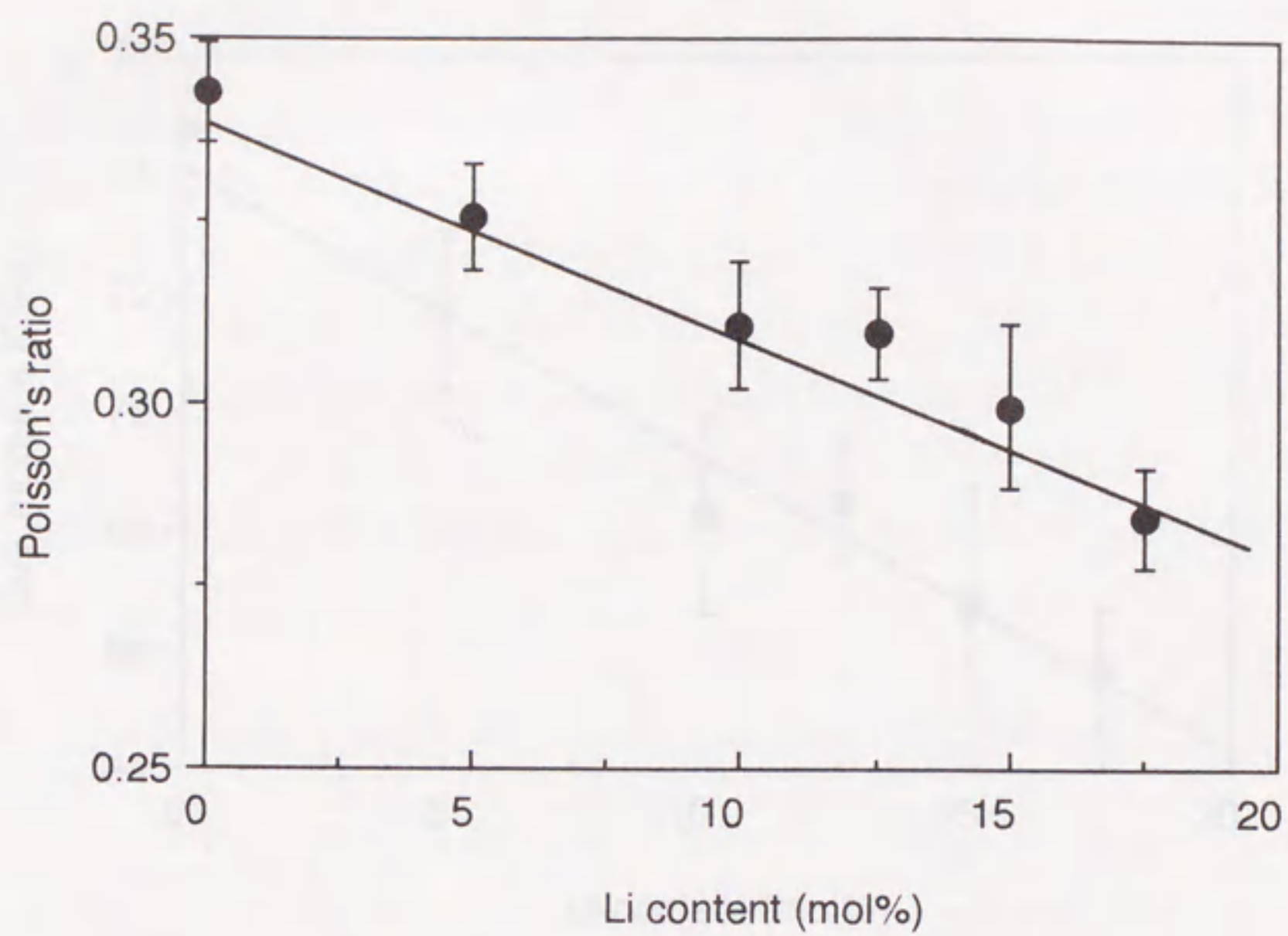


図4.7 ポアソン比 ν のLi濃度依存性.

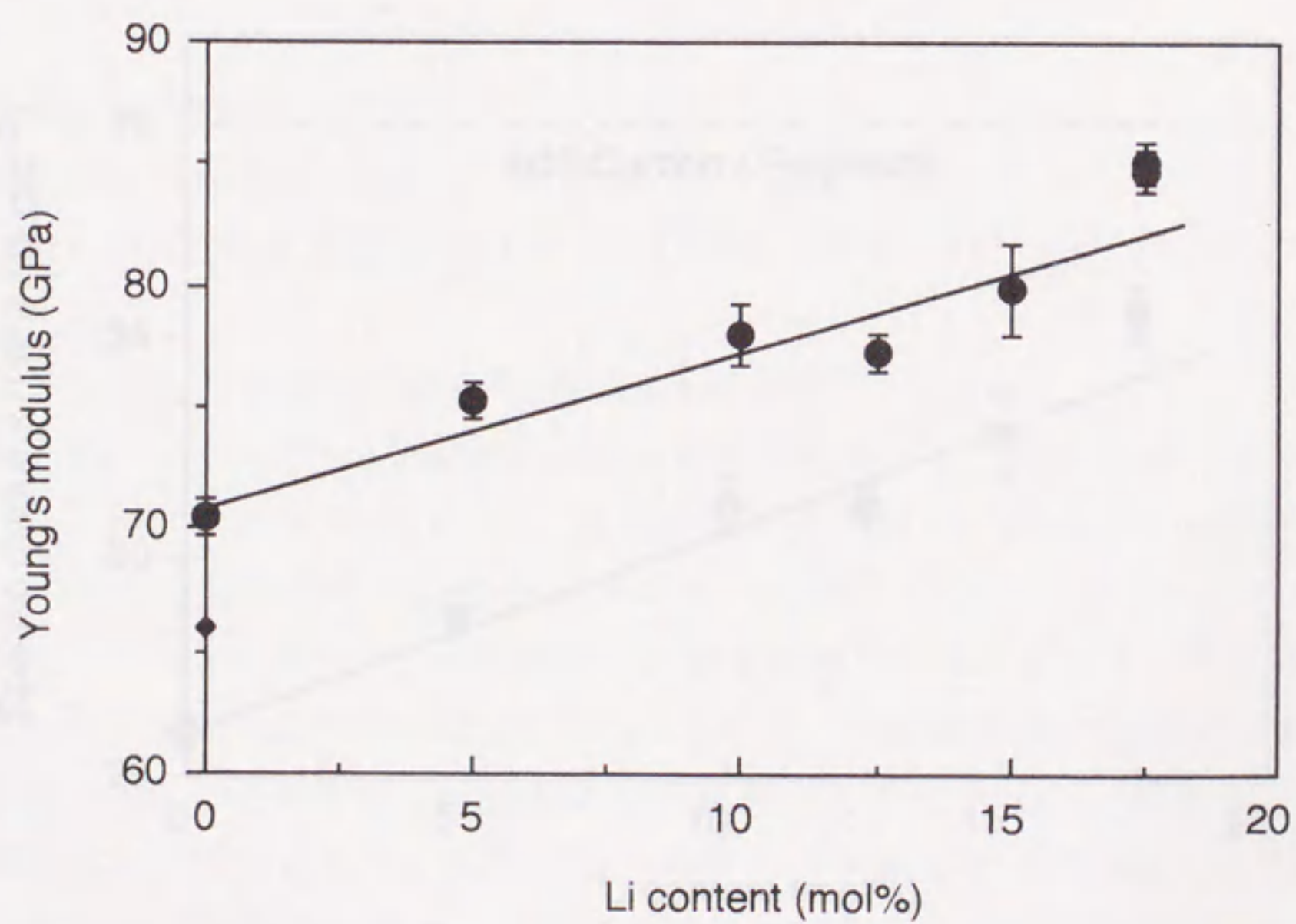


図4.8 縦弾性係数 E のLi濃度依存性.

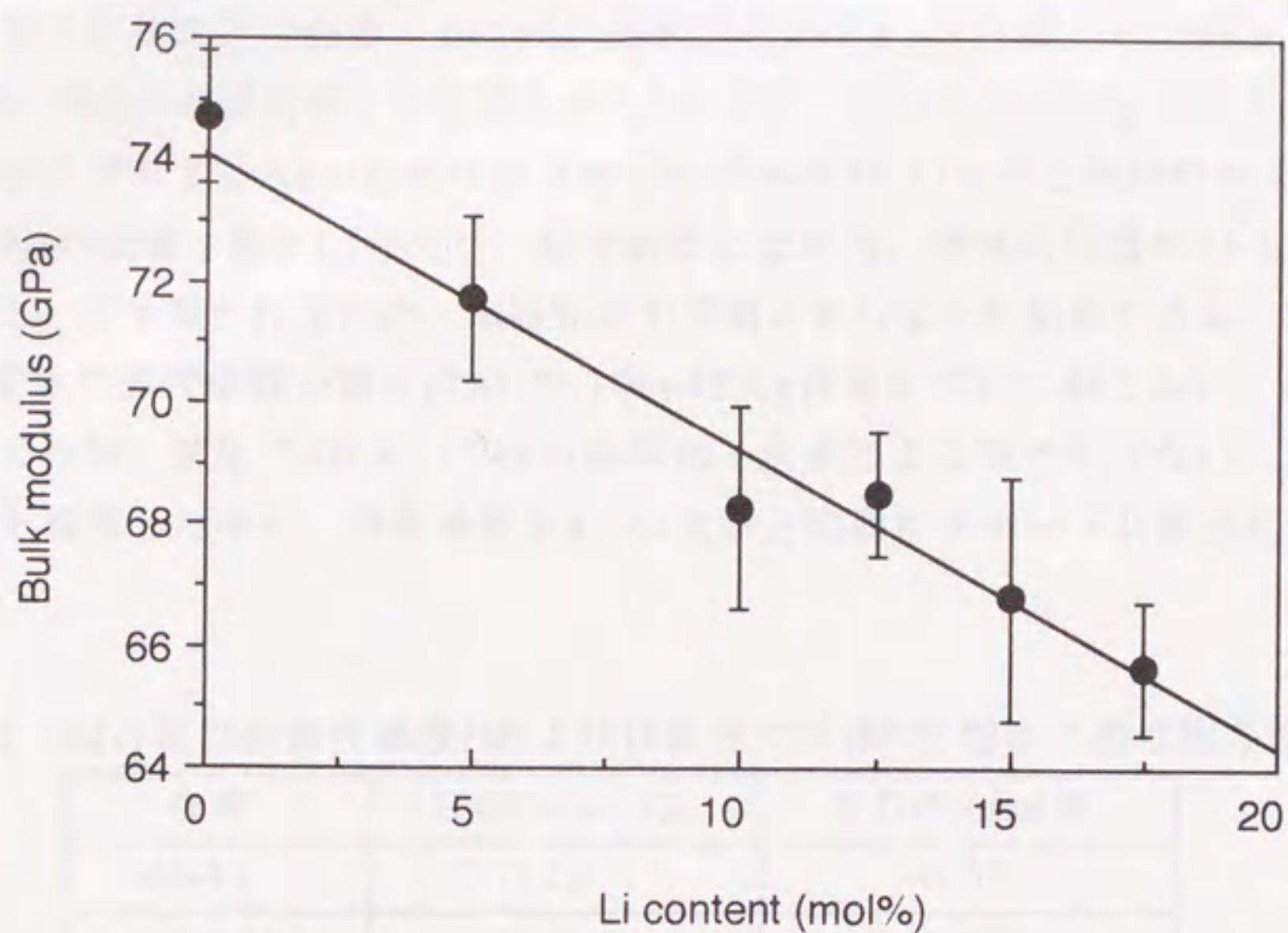


図4.9 体積弾性率 B のLi濃度依存性.

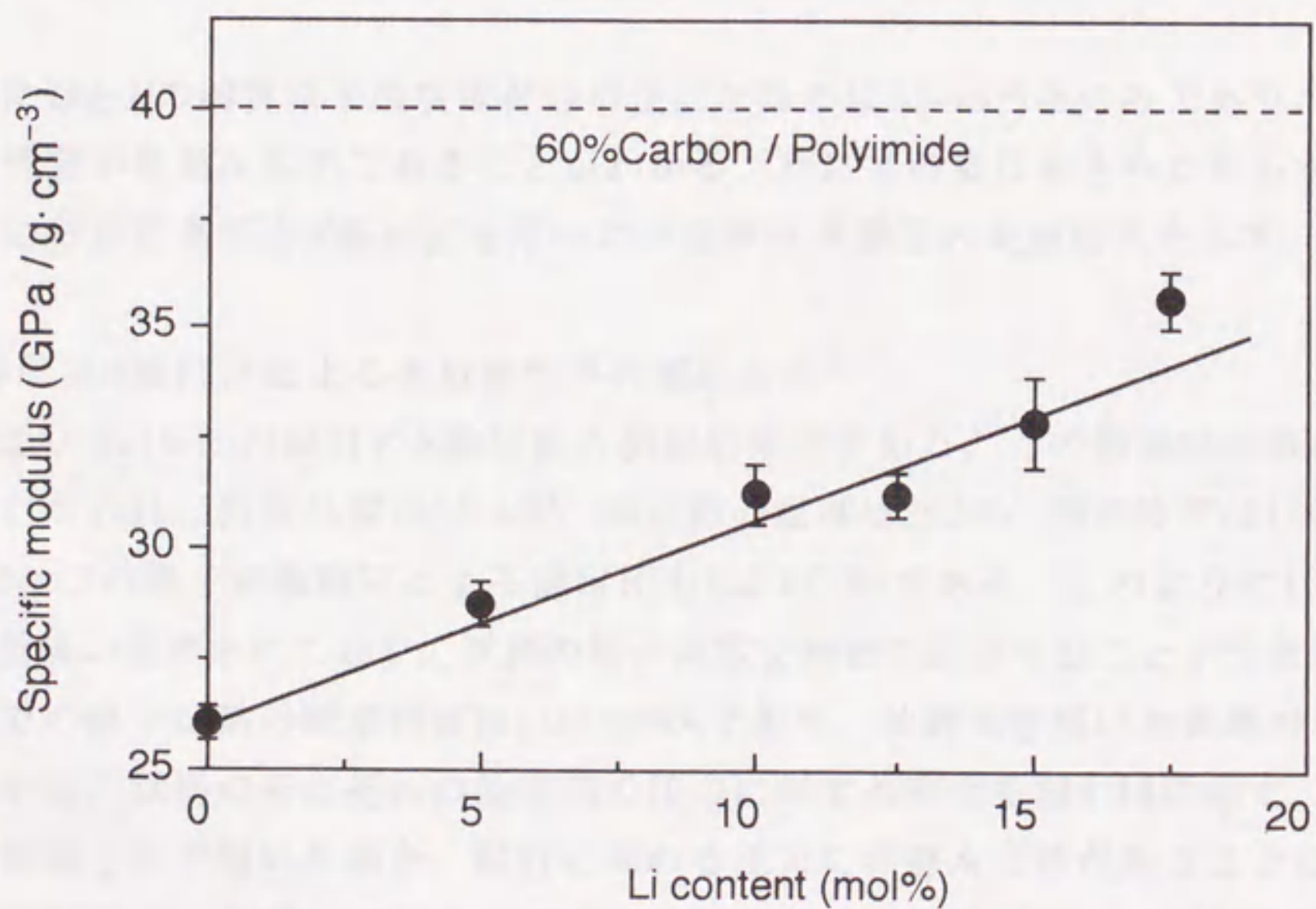


図4.10 縦弾性率に関する比弾性率のLi濃度依存性.

一方で体積弾性率に関して注目されるのは、Li濃度を増すにしたがって E はおよそ0.28GPa/mol%Liの割合で上昇するのに対して、 B は逆に0.51GPa/mol%Liの割合で減少することである。ここで、比較のためにAl-Si, Al-Ge, Al-Cu, Al-Ag合金の E と B の溶質原子依存性を表4.1に示す。このうちAl-Ag合金は、弾性係数に大きく寄与するAgの固溶に伴う格子ひずみがAl-Li合金と同様の値であることや、Agの価電子数がLiと同じ一価であることから、弾性的性質がAl-Li合金と等しいことが予想されるため、本研究の中で測定を行なった結果である。なお、Al-Ag固溶体の弾性係数の測定はAl-5, 10mol%Ag合金についておこない、試料は粉末焼結で作製、常圧で820K, 1.2ksの溶体化と氷水による急冷を行ない、X線回折で固溶を確認した後に、弾性係数をAl-Li合金と同様に多モード共振法により測定した。

表4.1 Al合金の縦弾性係数 E および体積弾性率 B の溶質原子濃度依存性

合金	E GPa/mol%	B GPa/mol%
Al-Li	0.28	-0.51
Al-Si ⁽⁵⁵⁾	-0.82	-0.42
Al-Ge ⁽²⁸⁾	-1.29	-0.49
Al-Cu ⁽²⁹⁾	1.00	1.23
Al-Ag	-0.68	-0.82

このように G と B の溶質原子濃度依存性が逆になるのはAl-Li合金のみであり、この弾性的性質が特異なものであることがわかる。次にこの変化をさらに明らかにするために行った高圧力X線回折を用いた体積弾性率測定の実験結果を示す。

4.2.2 高圧力X線回折による体積弾性率の測定結果⁽⁶⁴⁾

図4.11はAl-5at%Liの試料のX線回折の測定結果例である。この測定はエネルギー分散法で行なわれ、回折角度は $2\theta = 8^\circ$ 、測定時の温度は295K、測定時間は100sであり、NaClの格子定数測定による測定圧力は2.8GPaである。このように10本以上の回折線が観測されており、試料の格子定数を精密に計算することが出来る。この測定での格子定数の測定精度は $\pm 0.0006\text{\AA}$ であり、放射光を用いた実験の有効性がわかる。試料のそれぞれの面間隔の圧力に対する変化を図4.12に示す。固体を圧力媒体として用いた場合、試料に加わる圧力に非静水圧性があることに注意する必要がある。Al合金の場合、圧力に非静水圧性がある場合には(200)面の面間隔が特に大きく減少するが⁽³³⁾、図4.12からわかるようにそれぞれの面間隔の圧力依存性は一様であることから試料はほぼ静水圧的に圧縮されたと考えられる。

それぞれの面間隔から α 相の格子定数を計算した結果を圧力に対してプロットした結果を図4.13に示す. このように同じ圧力で比較するとLi濃度が増加につれて格子定数が小さいことがわかり, B がLiの固溶と共に低下することが定性的にわかる. そしてこれらの測定値をBirchの状態方程式(3.20)へフィッティングして求めた体積弾性率を表4.2に示す.

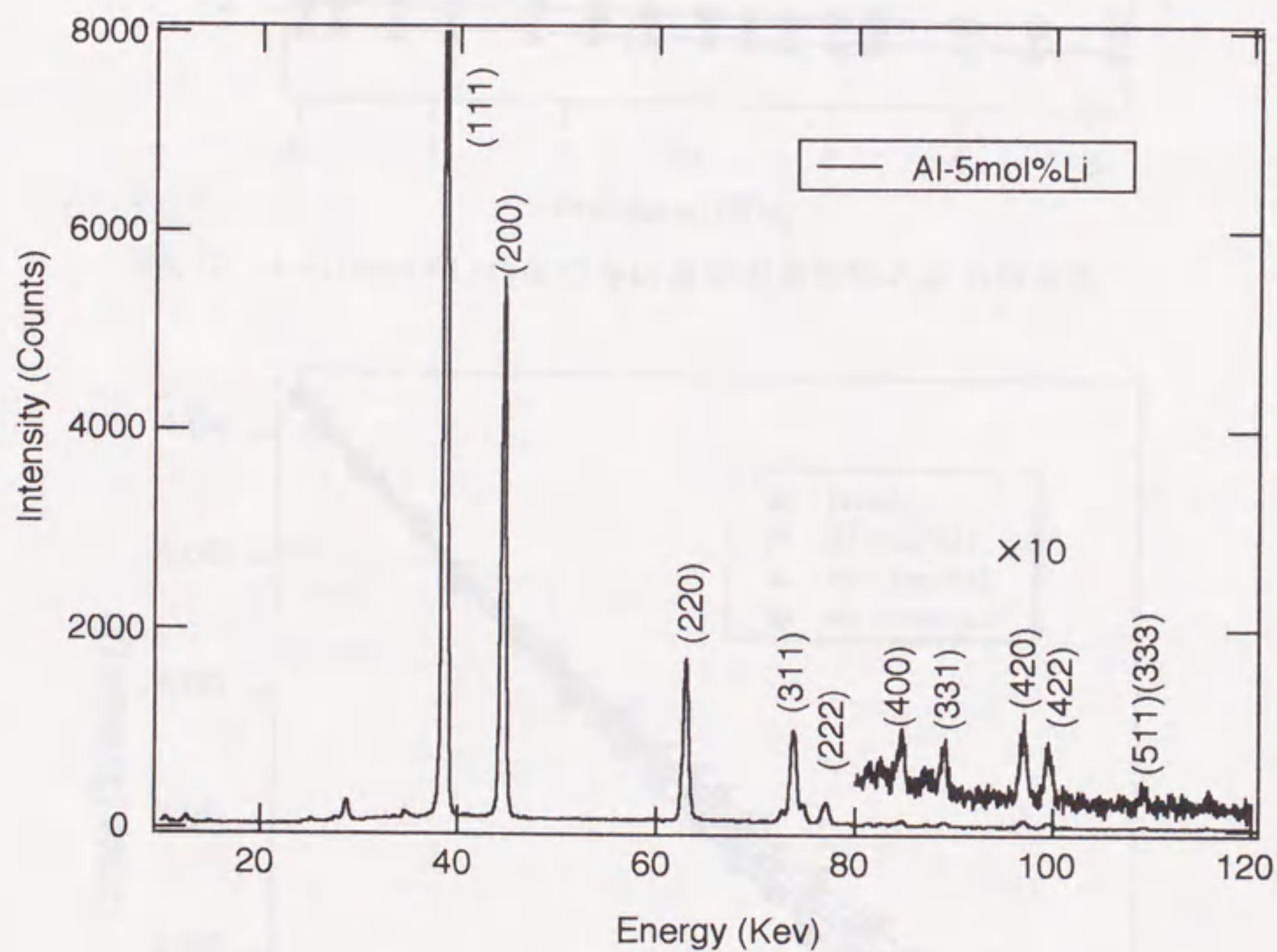


図4.11 Al-5mol%Li合金のエネルギー分散法による回折図形の例

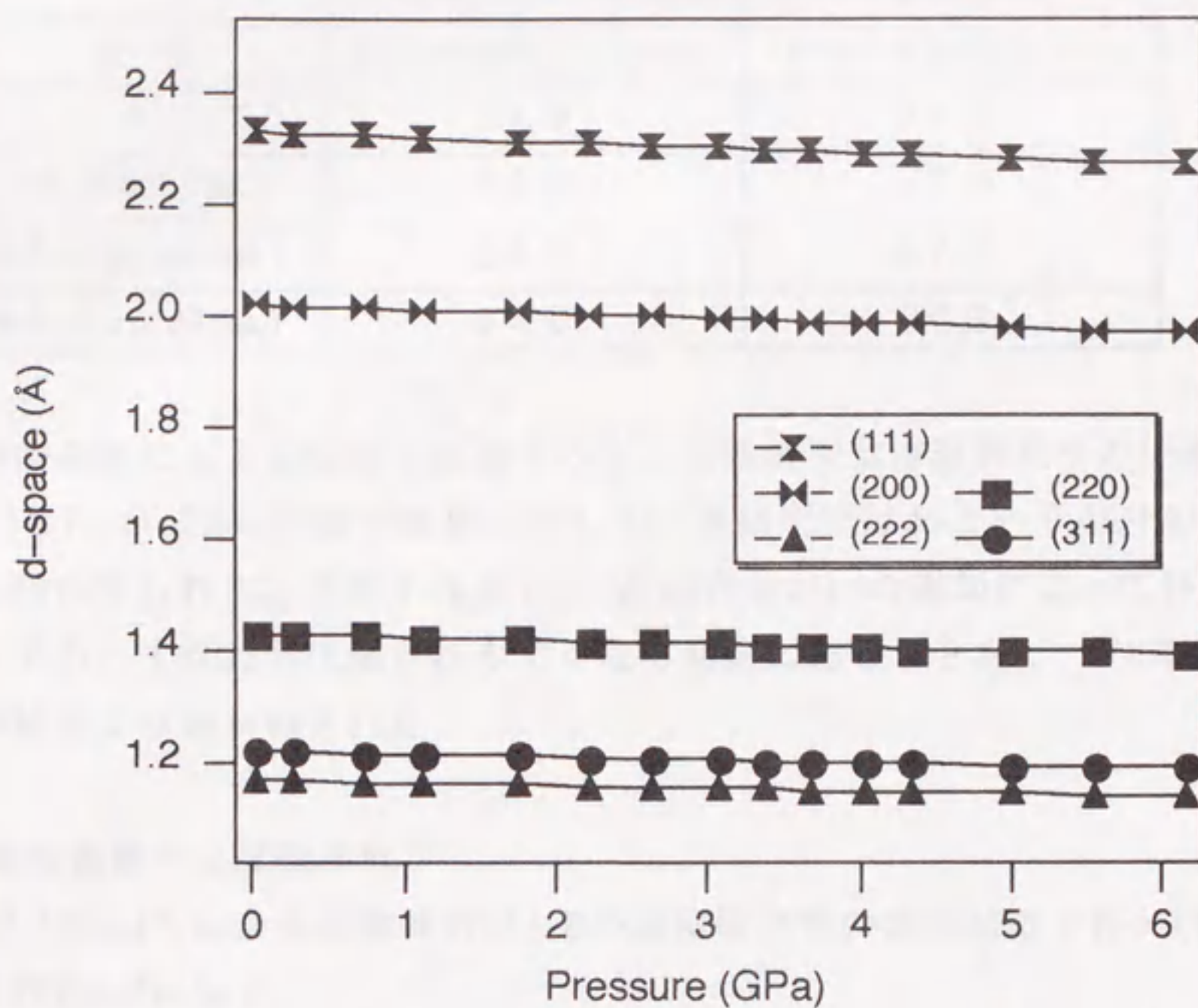


図4.12 Al-10mol%Li合金の各結晶面の面間隔の圧力依存性

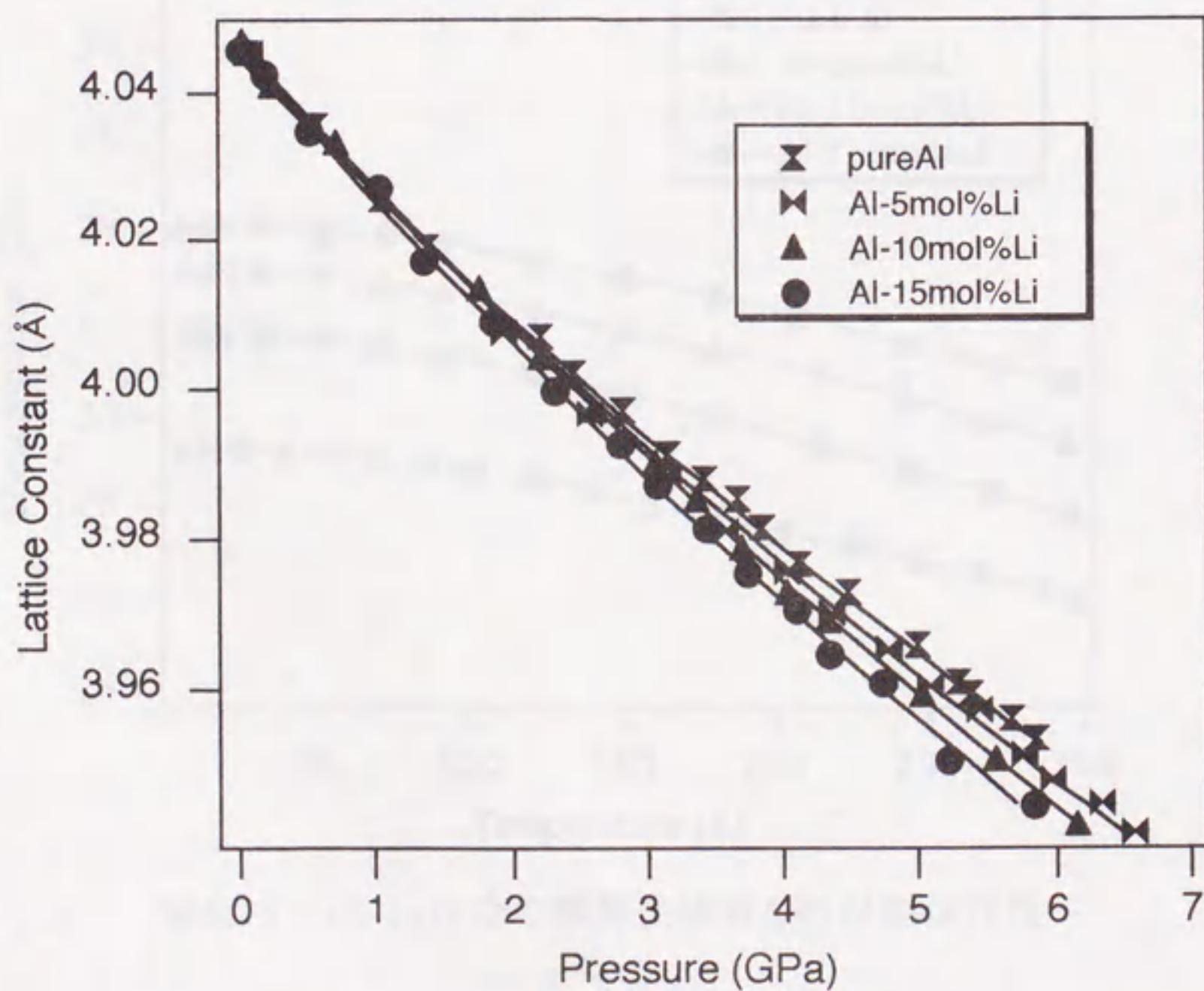


図4.13 Al-Li合金の格子定数の圧力依存性.

表4.2 溶体化処理材の体積弾性率 B の測定結果

試料	高圧力X線回折 (GPa)	多モード共振法 (GPa)
Al	74.8	74.7
Al-5mol%Li	69.5	71.5
Al-10mol%Li	66.8	67.9
Al-15mol%Li	64.5	66.9

4.2.1節の共振法による結果と比較すると、共振法では体積弾性率のLi濃度依存性は -0.51GPa/mol\%Li であったのに対して、本研究ではおよそ -0.6GPa/mol\%Li と良い一致が得られた。このようにしてAl-Li合金がLiの添加によって体積弾性率が低下する、すなわち圧縮されやすくなる傾向にあることが二つの異なった方法の実験結果より確かめられた。

4.2.3 弾性係数の温度依存性⁽⁶⁴⁾

Al-5,10,15mol%Li合金固溶体の G と B の温度依存性の測定結果を図4.14と図4.15および表4.3に示す。

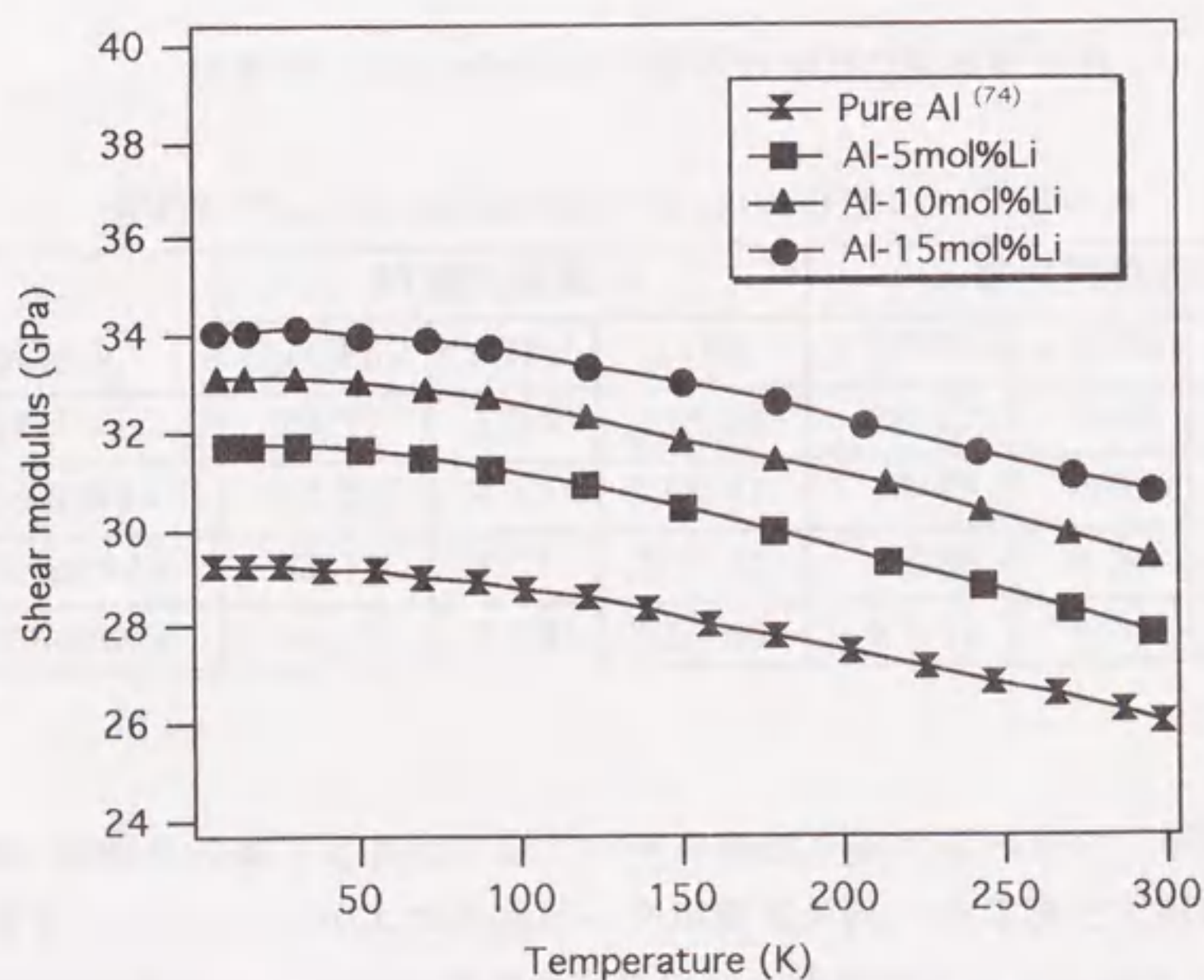


図4.14 Al-Li合金の横弾性係数 G の温度依存性

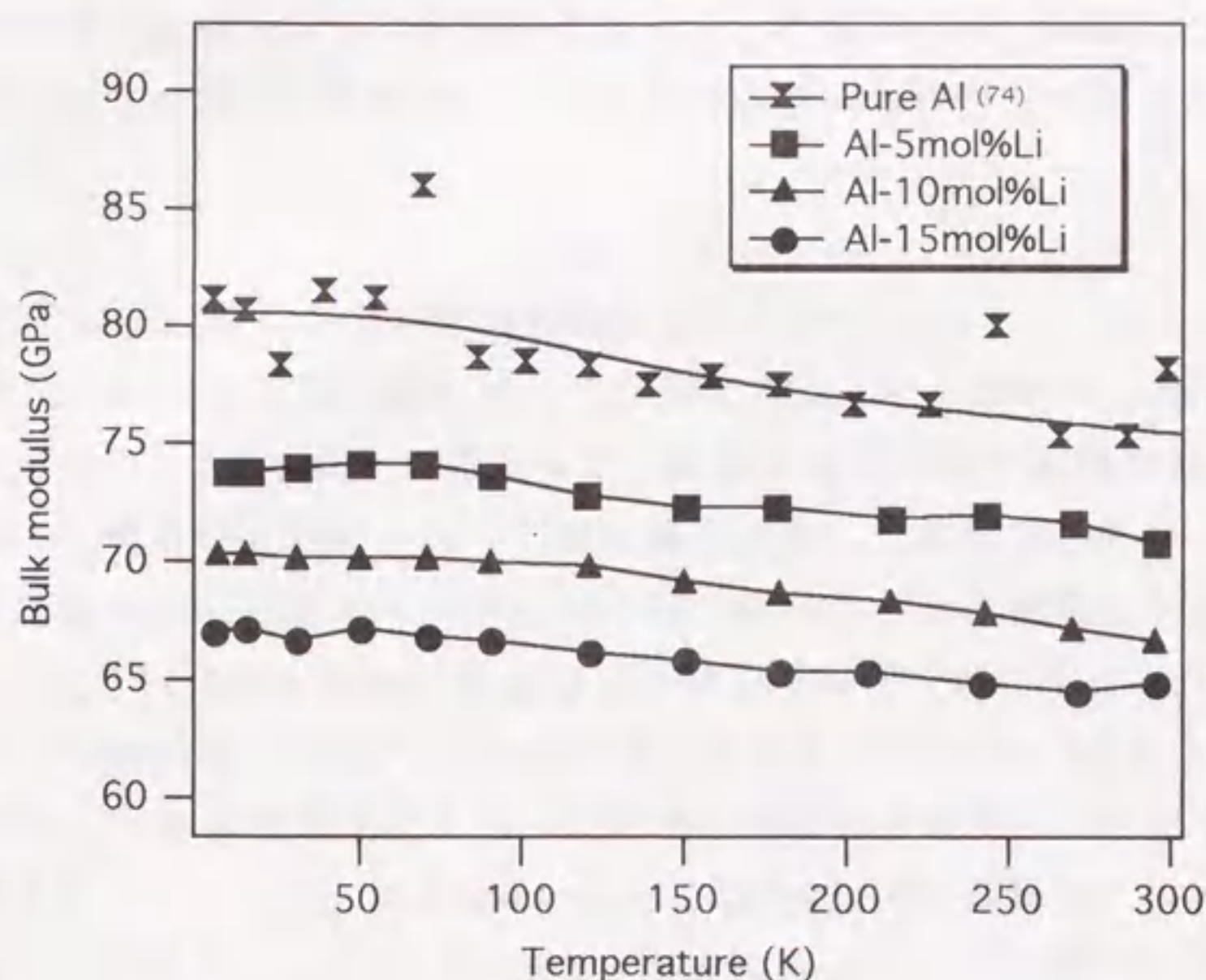


図4.15 Al-Li合金の体積弾性率 B の温度依存性

表4.3 Varshniの式におけるAl-Li合金のパラメータ

試料	横弾性係数 G			縦弾性係数 E		
	C_0 (GPa)	s (GPa)	t (K)	C_0 (GPa)	s (GPa)	t (K)
Al ⁽⁷⁴⁾	29.22	3.39	218.06	78.27	7.43	195.46
Al-5mol%Li	32.24	4.13	215.71	84.45	9.93	215.38
Al-10mol%Li	33.12	3.71	207.53	85.88	9.36	213.99
Al-15mol%Li	34.12	3.78	223.60	87.51	8.41	214.01

測定時には温度の低下と共に共振ピークの強度が弱くなったが、液体ヘリウム温度近傍でも9本ないし10本の共振ピークが測定され、計算値と実測値の差の二乗平均が0.2%程度と、十分な精度で弾性係数を決定することが出来た。また図中でAlの値は松室らによる測定値である⁽⁷⁴⁾。いずれのLi濃度の試料も温度の低下と共に G は上昇するが、この温度依存性はAlの横弾性係数の温度依存性とほぼ等しい。一方体積弾性率はややばらつきがあるものの、測定したどの温度域においてもAlの値よりも合金の方が低く、Li濃度に比例して体積弾性率は減少してい

ることがわかった。このようにLiの固溶量の増加にともなって横弾性係数が上昇する一方で体積弾性率が低下するという現象は、室温から液体ヘリウム温度にわたる温度領域で共通であることが示された。この結果はAl-Li過飽和固溶体の弾性係数についての特異な性質が、この合金の本質的な性質であることを支持するものである。

4.2.4 電子論に基づく合金の弾性係数変化の考察

Al-Li合金の G 、 E と B のLi濃度依存性が逆になることについて、電子論に基づく考察を行なう。2章で紹介したように、妹尾らはAlの弾性係数を擬ポテンシャル法を用いて理論的に計算を行って測定値とのよい一致を見いだしている⁽⁷⁵⁾。この方法で計算した全結晶エネルギー u_c のうち、結晶のバンド構造によるエネルギー項である u_{cs} （式(2.46)を参照）が $q/2k_f=1$ 付近で異常を起こすことは2.3節で既に説明した。この効果がKohn anomalyに關与することがDandreaらによって指摘されている⁽⁵³⁾。これは合金化による平均価電子濃度の変化や圧力による試料の格子定数の変化によって $q/2k_f$ の値が1に近づく場合に E や G が異常に上昇するという理論的な予測である。表4.4にAl-Li合金固溶体の $q/2k_f$ の計算値を示す。

表4.4 Al-Li合金における $q/2k_f$ の変化

	Al Z=3	Al-10mol%Li Z=2.8	Al-15mol%Li Z=2.6
111	0.76	0.79	0.81
200	0.89	0.91	0.93
220	1.25	1.28	1.32
311	1.47	1.50	1.54
222	1.54	1.57	1.61

このように200方向についてはLi濃度の増加に伴って $q/2k_f$ が1に近づくことがわかる。ところがKohn anomalyによる弾性異常は、 E 、 G のような一軸方向の変形モードにしか起こらず、 B は影響を受けない。これは E や G の場合 k_f と逆格子ベクトル q では弾性変形を与えたときの変化が異なるために式(2.47)の対数項が大きく変化するのに対して、体積弾性率の計算では一様等方応力、一様等方ひずみを仮定するため k_f と q の変化が等しく $q/2k_f=\text{const.}$ となり、式(2.47)の対数項が弾性変形による変動を起こさないためである。したがって、Liの固溶によってこの他の電子状態の変化により E 、 G 、 B が低下する寄与があるものの、 E 、 G のみはKohn anomalyにより大きく上昇すると解釈すれば、全体としては弾性係数のLi濃度依

存性が逆になることが定性的に説明することが出来る。この議論を定量的に行なうためには合金の結晶エネルギーを計算する必要があるが、その評価は単体の場合に比べて非常に難しい。この場合ではAlおよびLiがランダムに配列している固溶体の状態を正確にかつ計算可能な形で記述する方法を見いだす必要があり、実際にAl-Li合金の弾性率の変化がKohn anomalyによるものかを調べることは現状では困難である。

最近MehlによりAlとLiの金属間化合物について電子論的な計算による弾性係数の評価が行なわれ⁽⁷¹⁾、この中で Al_3Li や Al_7Li はAlに対して縦弾性係数や横弾性係数が高いのにもかかわらず、体積弾性率が低下すると報告されている。この結果は固溶体の場合とは直接に比較できないが、Al中にLiを置くことで、Li原子の電子状態を反映してこのような弾性的性質が出現するものと考えられる。これはLi原子の電子殻がp軌道を持たず、最外殻に2s軌道の電子をひとつだけしか持たないために、価電子が局在する傾向を持つこと⁽⁷²⁾とも密接に関係があることが想像され、この点を考慮したさらに詳しい解析が必要である。

4.3 その他の物性のLi濃度依存性

室温における合金の電気抵抗率の変化は図4.15に示すように、15mol%Li付近まではLi濃度に対して直線的に増加しているものの、17.5at%の測定値がそれまでの増加の傾向よりやや小さくなっている。固溶体における電気抵抗率の増加はAlで構成される α マトリクスにLiが置換することで結晶の周期性が乱れて伝導電子が散乱されることに起因しており、固溶しているLi濃度に対して直線的に増加すると考えられる。合金の電気抵抗は組織の変化（析出や結晶粒の状態）によって敏感に変化するが、Al-Li合金では δ' 相は α 相が秩序化して析出するために、 δ' 相の析出に際して電気抵抗は低下することが予想される。この結果のように17.5mol%Liの電気抵抗率がやや低いのは、 δ' 相の析出の影響を受けている可能性があると考えられるが、X線回折の結果からは δ' 相の析出は確認されず、この点を明らかにするためには透過電子顕微鏡などによる δ' 相の直接観察との対応が不可欠である。

図4.16に示すように、マイクロビッカース硬度の測定結果はややばらつきが大きいものの、電気抵抗率の変化で見られたような15mol%以上での Al_3Li 析出の影響と思われる顕著な変化は見られず、その変化は弾性係数の変化とほぼ同じである。その値は15mol%Liの試料で純Alのほぼ2倍となっており、機械的性質がLi固溶に伴い顕著に向上していることがわかる。

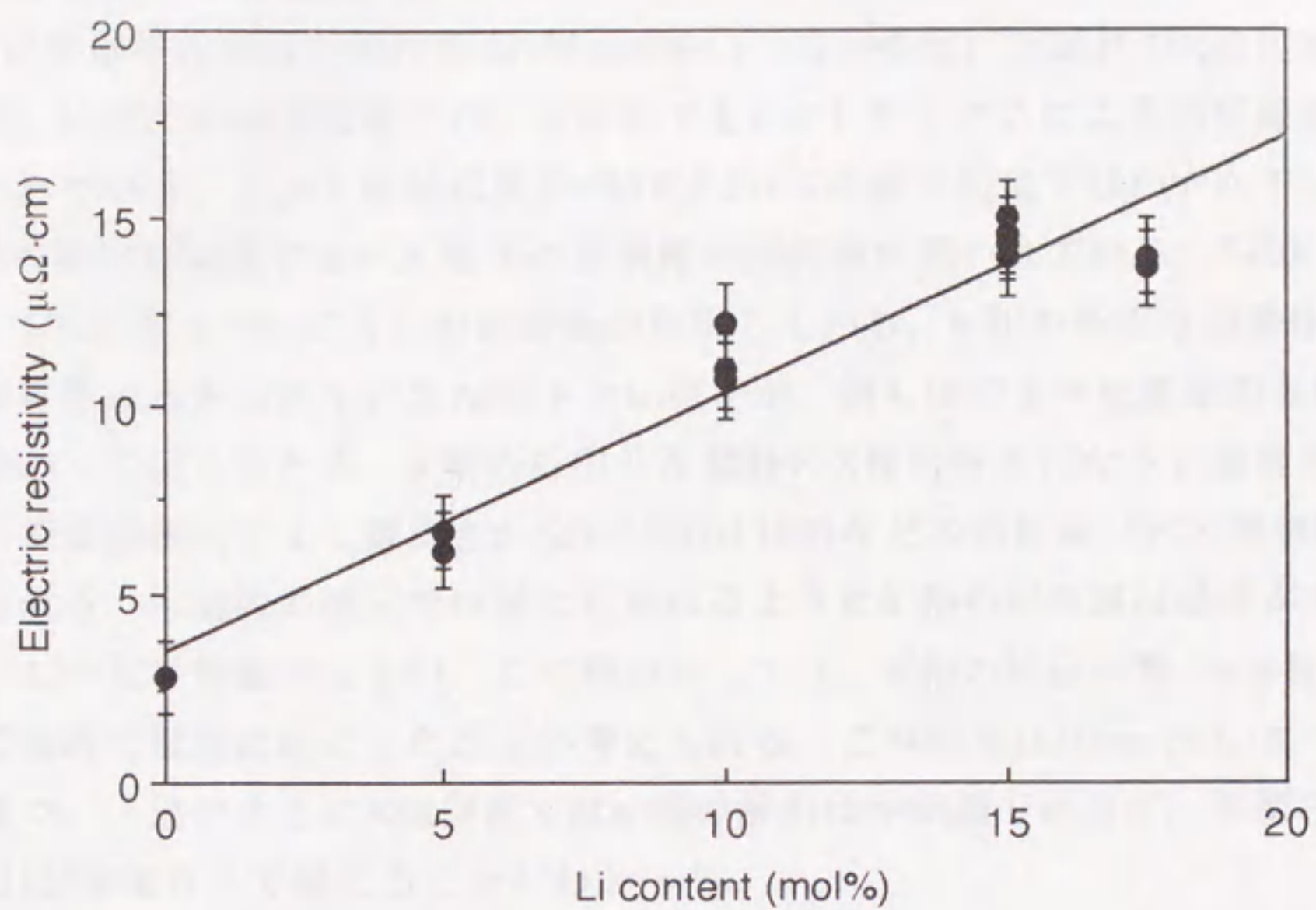


図4.15 Al-Li合金の電気抵抗率のLi濃度依存性

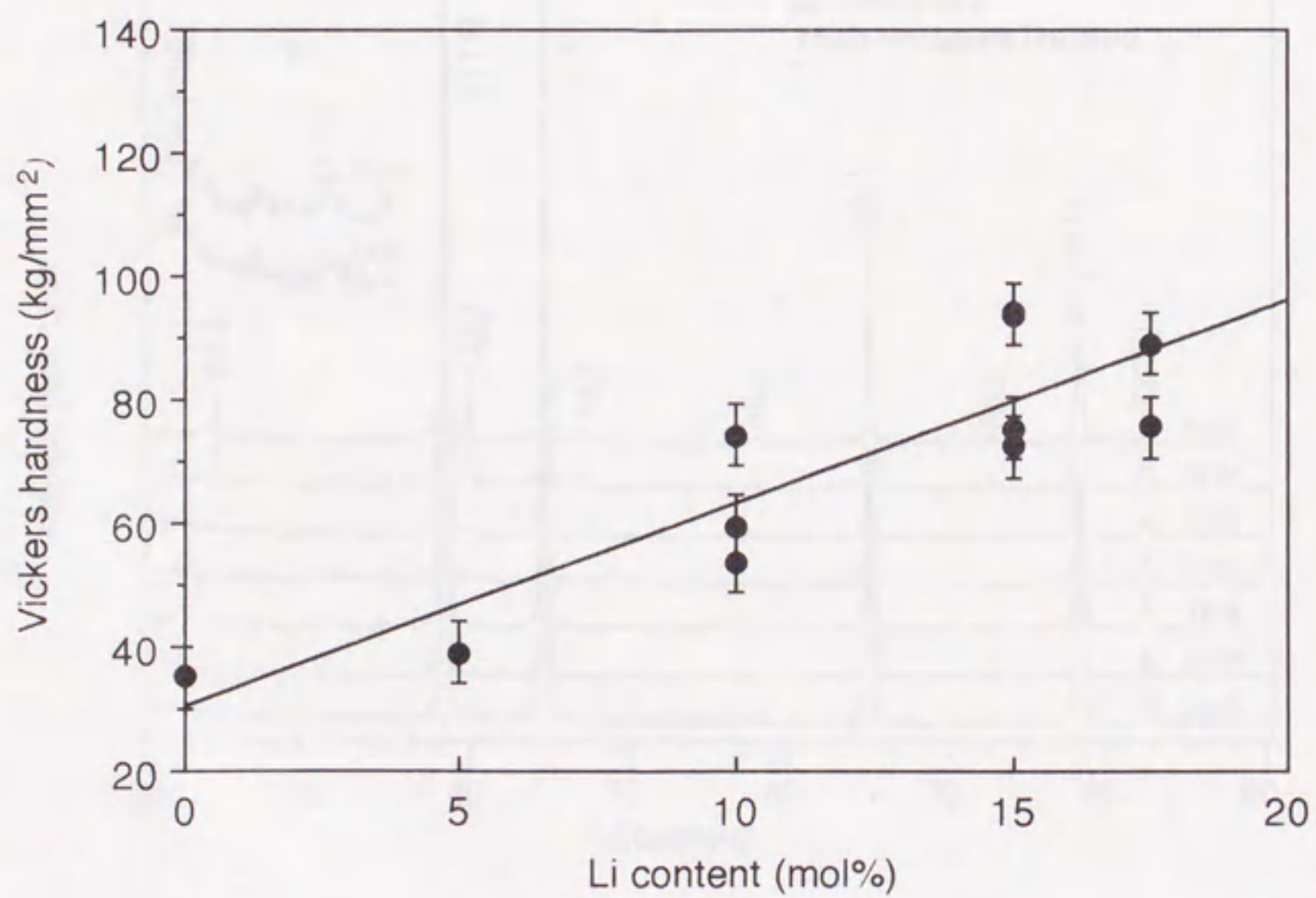


図4.16 Al-Li合金のマイクロビッカース硬度のLi濃度依存性

4.4 等時時効処理過程での弾性係数の変化⁽⁷⁷⁾

4.4.1 X線回折による構造の変化

図4.17に時効析出過程におけるAl-15mol%Li（高圧処理）の試料のX線回折図形を示す。いずれの時効温度での回折図形でも α マトリックスによる回折線が明確に現われている。しかし時効温度が480Kと510Kの測定結果ではわずかながら δ' 相の析出に対応するFCC格子の禁制線の回折線が現われている。540K以上では δ 相（BCC系 $a = 6.37 \text{ \AA}$ ）の回折線が出現している。 δ' 相の析出は固溶体では無秩序に格子点を占めていたAl原子とLi原子が、図4.18のように規則的な配列に並び変わって起こるため、 δ' 相の析出した試料のX線回折を行なうと通常のFCC格子では消滅則により観測されない(100)(110)などの回折線（FCC禁制線）が観測される。本研究の測定では図に見られるように δ' 相の回折線は強度が非常に弱く、しかも半値幅が大きい。この理由としては、 δ' 相の析出が数十nm程度の大きさで極めて微細に起こったことが考えられる。この結果は10mol%Liについても同様で、上述のようにX線回折では δ' 相の析出は不明確であるが、平衡相の δ 相の析出は540K以上で起こることがわかった。

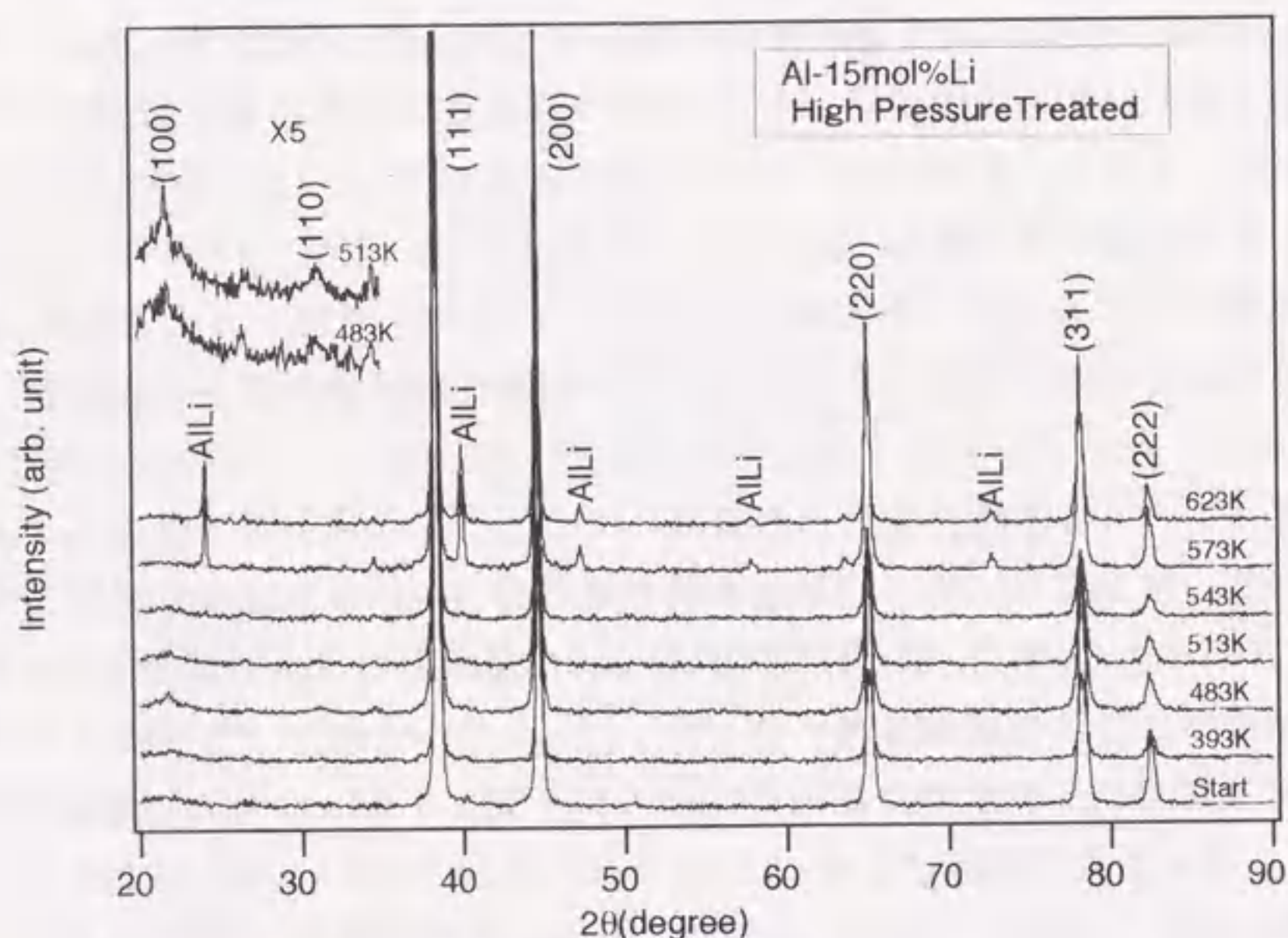


図4.17 Al-15mol%Li合金（高圧処理）の時効過程でのX線回折図形の変化

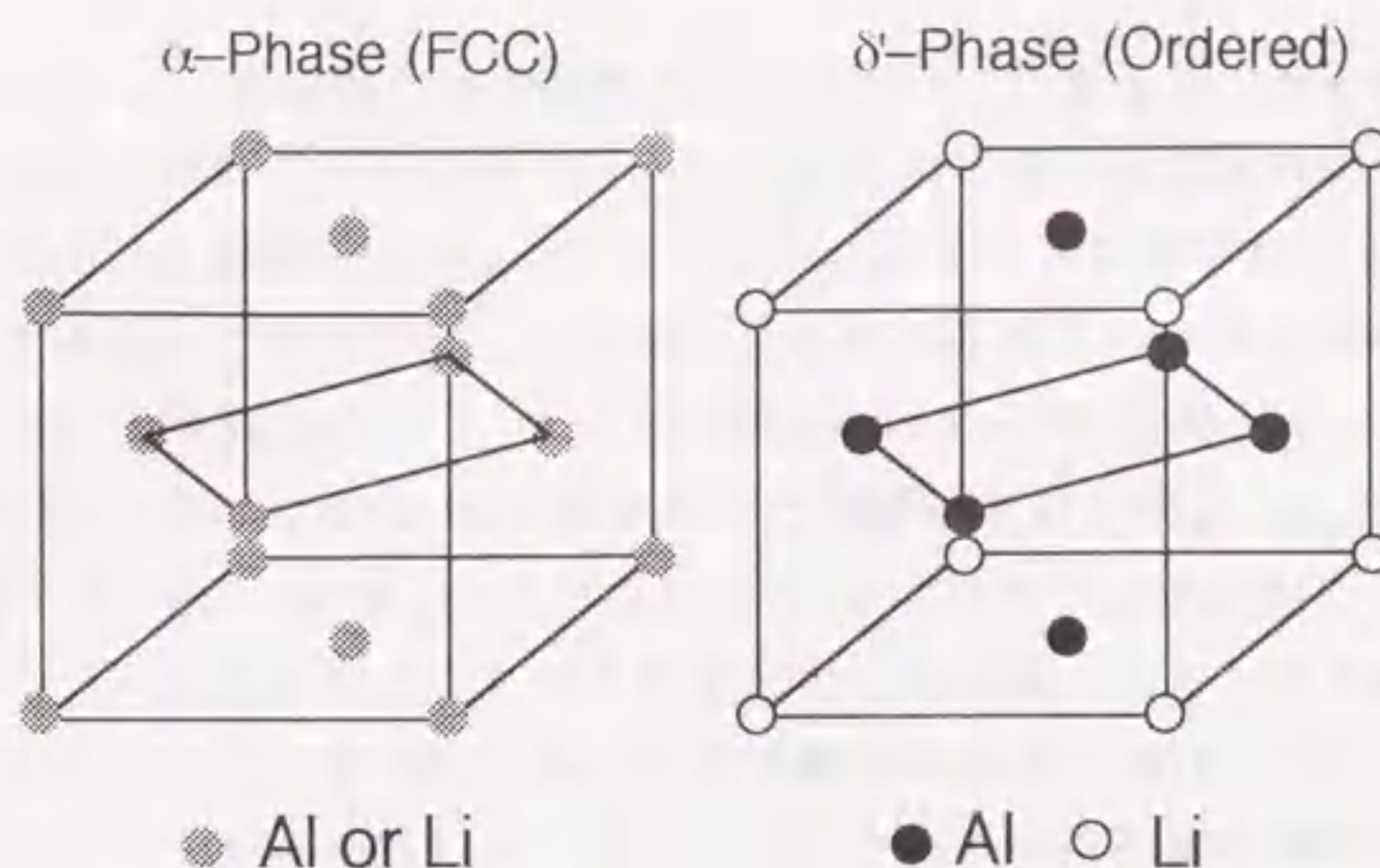


図4.18 Al-Li合金の α 固溶体および δ' 相の構造の模式図

4.4.2 等時時効過程での弾性係数の変化

各時効温度に対する横弾性係数 G と、縦弾性係数 E および体積弾性率 B の変化をそれぞれ図4.19, 4.20, 4.21に示す。図中の実線が高圧力溶体化処理材の変化である。いずれのLi濃度の試料も、弾性係数の時効温度による変化のステージは二段階に分けられる。すなわち10mol%Liの試料では時効温度が360Kから480Kまで、15mol%Liの試料では溶体化直後から480Kのステージで弾性係数は上昇し、更に回復温度が高い480Kないし510Kから570Kのステージで低下している。以降ではそれぞれをステージI、ステージIIと呼ぶことにする。X線回折の結果からステージIでは δ' 相が析出しており、ステージIIでは δ 相が析出していることが観測されている。時効過程で横弾性係数と縦弾性係数はそれぞれ過飽和固溶体と比較して最高2%, 5% (10mol%Li)と10%, 8% (15mol%Li)の上昇が見られたが、これは δ' 相の析出によるものと考えられる。ここで、測定された弾性係数を用いて、これまで実験的には測定されていない δ' 相の弾性係数を算出した。計算に用いたのは、時効温度483Kの弾性係数の測定値(10mol%Liでは $E=80.3\text{GPa}$, $\nu=0.307$, 15mol%Liでは $E=85.5\text{GPa}$, $\nu=0.291$)、常圧の平衡状態図からこの回復温度での α 相の固溶限(3mol%Li)から見積った δ' 相の析出量(体積比で換算して10mol%Liでは32.5%, 15mol%Liでは55.2%)、および母相である α 相(Al-3mol%Li固溶体)の弾性係数($E=72.5\text{GPa}$, $\nu=0.33$)である。これらの数値から多結晶において結晶粒界面でひずみが一様であると仮定したVoigtの条件を用いて、測定した弾性係数から換算した弾性スティフネスをそれぞれの相の体積比で次式のように内挿して計算した。

$$c = x_1 c_1 + (1 - x_1) c_2 \quad (4.2)$$

上式で c が求める二相状態合金の弾性スティフネス、 c_1 および c_2 がそれぞれ析出相および固溶体の弾性スティフネス、 x_1 が析出相の体積分率である。Voigtの条件を選んだ理由は、母相である α マトリックスに対して δ' 相がコヒーレントに析出するためである。このようにして計算した δ' 相の弾性スティフネスは $c_{11}=114.7\text{GPa}$, $c_{12}=39.1\text{GPa}$, $c_{44}=37.8\text{GPa}$ ($E=94.8$, $\nu=0.254$)となった。参考までにMehlによって行なわれた電子論を用いた計算結果を示すと、 $c_{11}=139.8\text{GPa}$, $c_{12}=33.7\text{GPa}$, $c_{44}=40.7\text{GPa}$ ($E=111.5$, $\nu=0.23$)⁽⁷¹⁾であり、全体的には本実験による実測に基づいた計算値よりも大きな値となっている。しかし同文献で δ' 相に適用した手法を用いて計算されたAlの弾性係数は本研究における実測値より10から20%程度高いことから判断して、本研究で行なった δ' 相の弾性係数の評価はMehlの計算結果と対応し、妥当なものであると思われる。一方体積弾性率のLi濃度依存性については、いずれの時効温度においてもLi濃度の高い15mol% Liの試料の方が10mol% Liの試料よりも低く、時効析出過程においても体積弾性率のLi濃度依存性は縦弾性係数や横弾性係数とは逆の傾向を示すことがわかった。

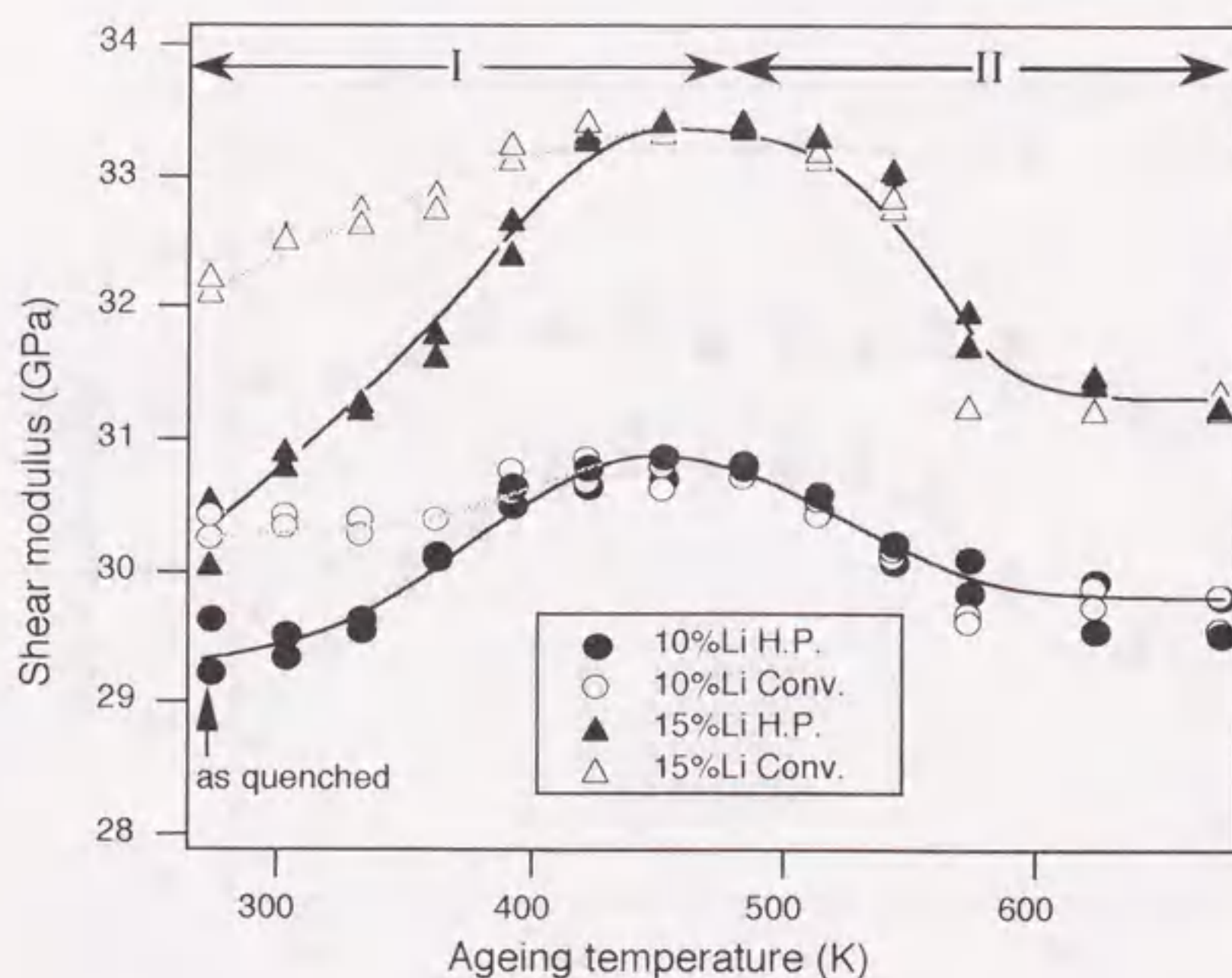


図4.19 Al-Li合金の時効過程における横弾性係数 G の変化。図中でH.P.は高圧力処理材を、Conv.が常圧力下の通常処理材であることをそれぞれ示す。

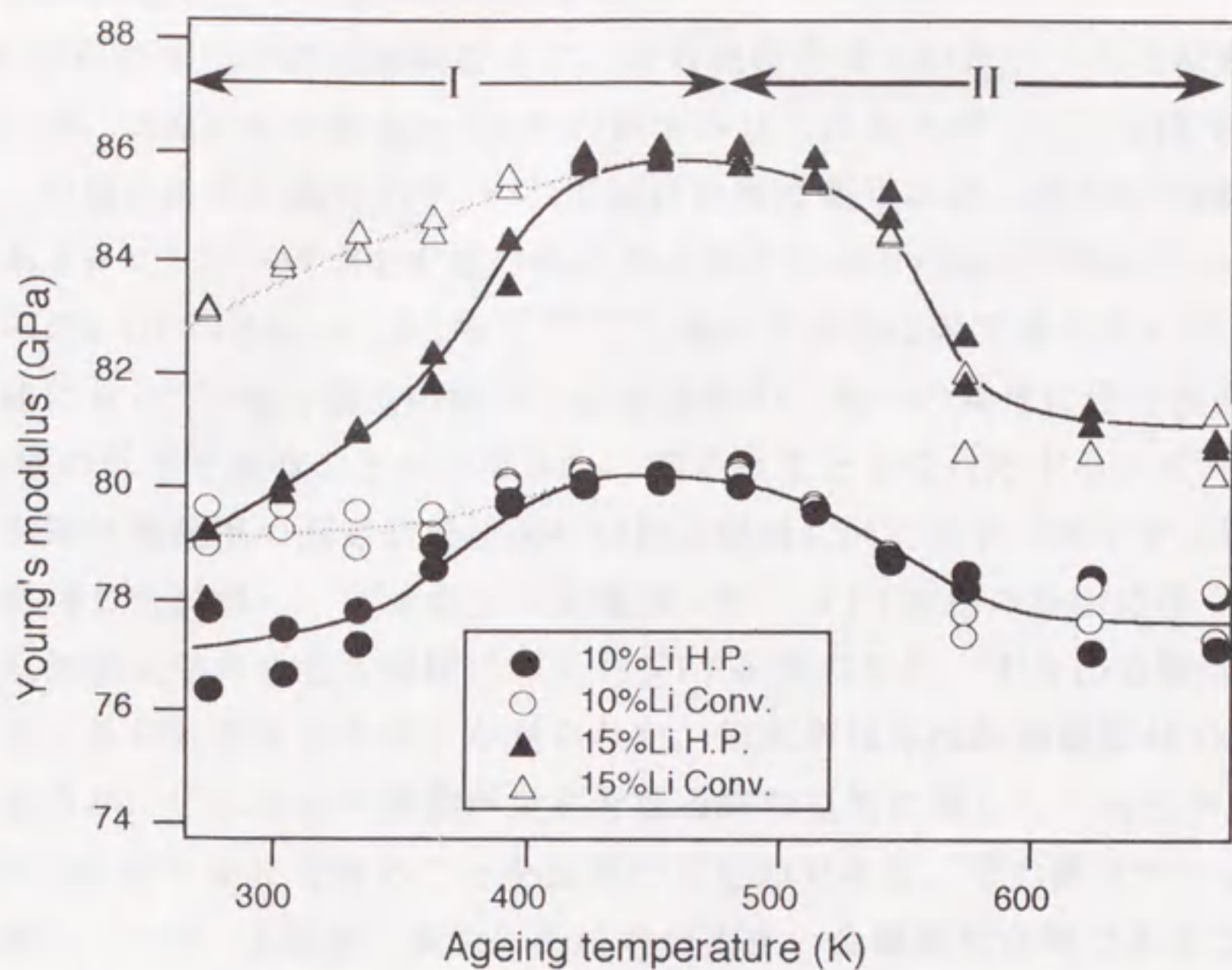


図4.20 Al-Li合金の時効過程における縦弾性係数 E の変化

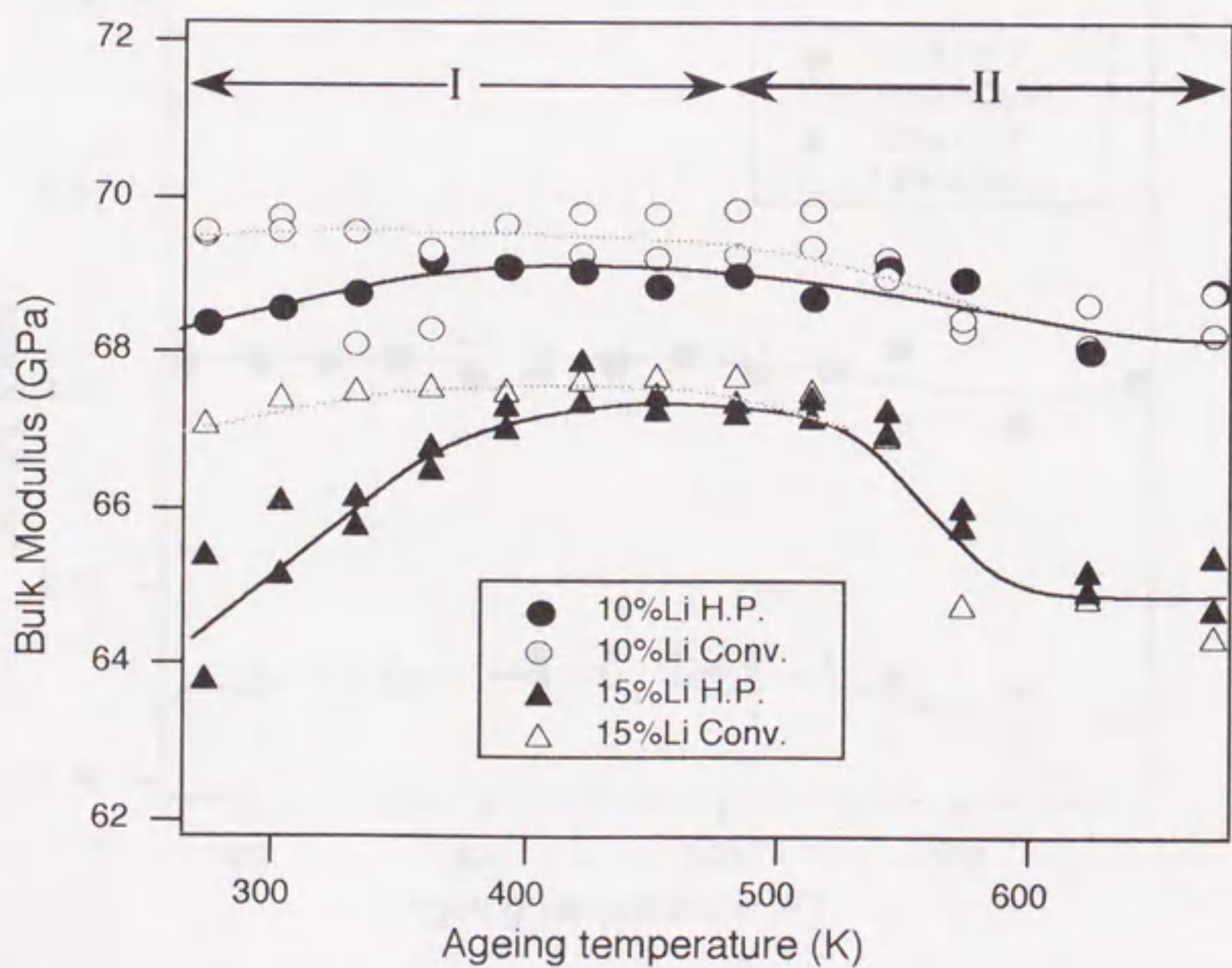


図4.21 Al-Li合金の時効過程における体積弾性率 B の変化

4.4.3 等時時効過程での他の物性の変化

図4.22に試料の密度の測定結果を示す。時効過程全域にわたって大きな変化は見られないが、X線回折の結果から δ 相の析出が見られるステージIIではやや低下している。 δ' 相の析出が起るステージIで試料の密度変化が見られないのは、合金の母相である α マトリックスと δ' 相の格子のミスフィット ϵ が、文献によってやや異なるものの $\epsilon=0.08\%$ ないし 0.2% ^(67,69,70)と極めて小さな値であるためである。また固溶体に対して δ 相と濃度の低下した固溶相の二相への変化に伴う密度変化は 0.1% 程度の低下であることが計算され、測定結果とよく対応する。ビッカース硬度および電気抵抗率の測定結果を図4.23および図4.24に示す（図中で実線が高圧溶体化処理した試料）。ビッカース硬度はステージIで δ' 相の析出に伴う硬化が見られ、電気抵抗率の変化も同様にステージIで δ' 相の析出、すなわち固溶体の規則化に伴うとみられる大きな低下が見られた。電気抵抗率は時効温度483Kで最低の値をとるが、これは弾性係数が最高となる時効温度に等しく、両者がいずれも δ' 相の析出に伴う変化であることを裏付けるものである。その後ステージIIではやや上昇しており、 δ 相が一般的に抵抗率が高い金属間化合物であることから、この析出のためにバルクでの電気抵抗率も上昇したものと考えられる。

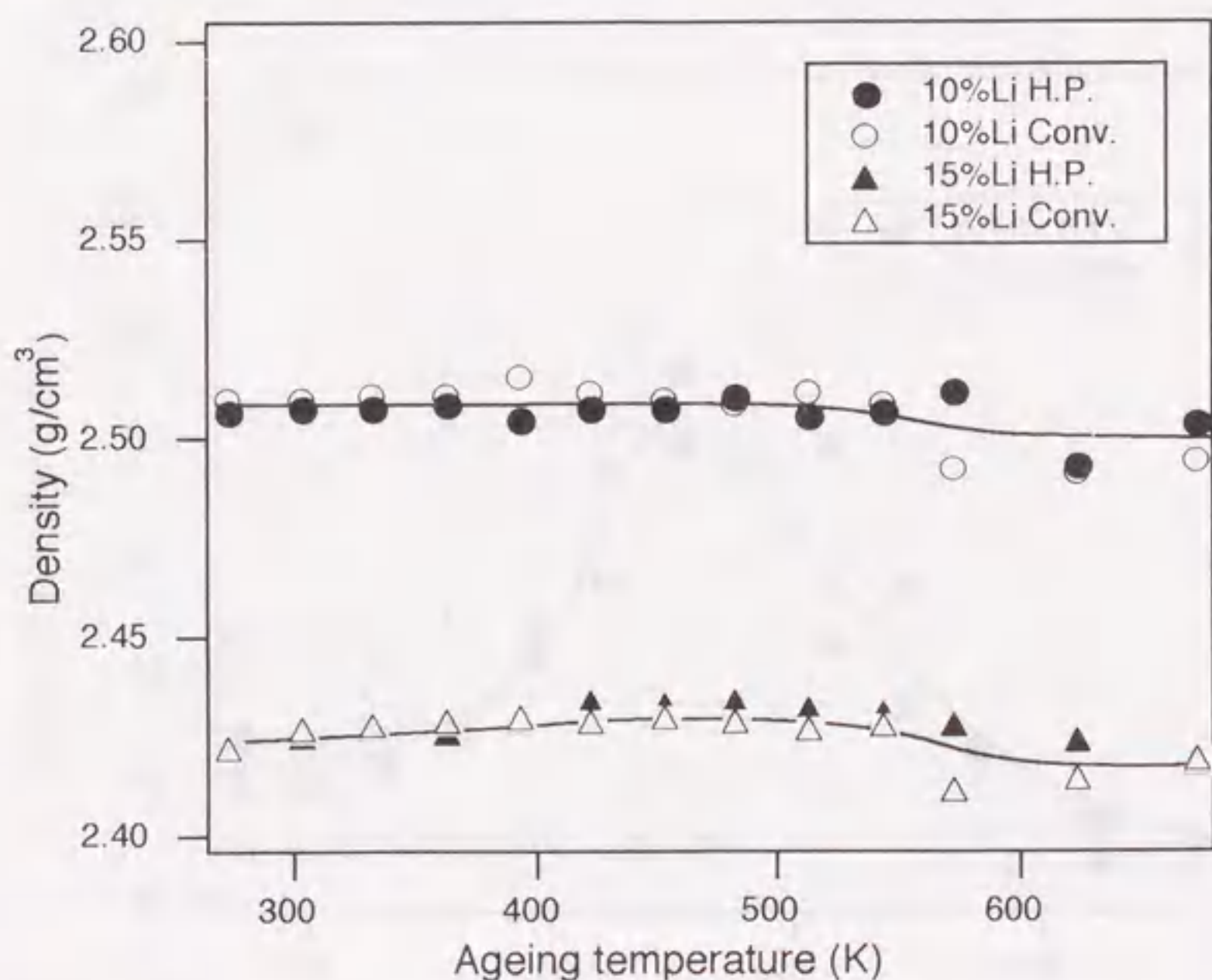


図4.22 Al-Li合金の時効過程におけるバルク密度の変化

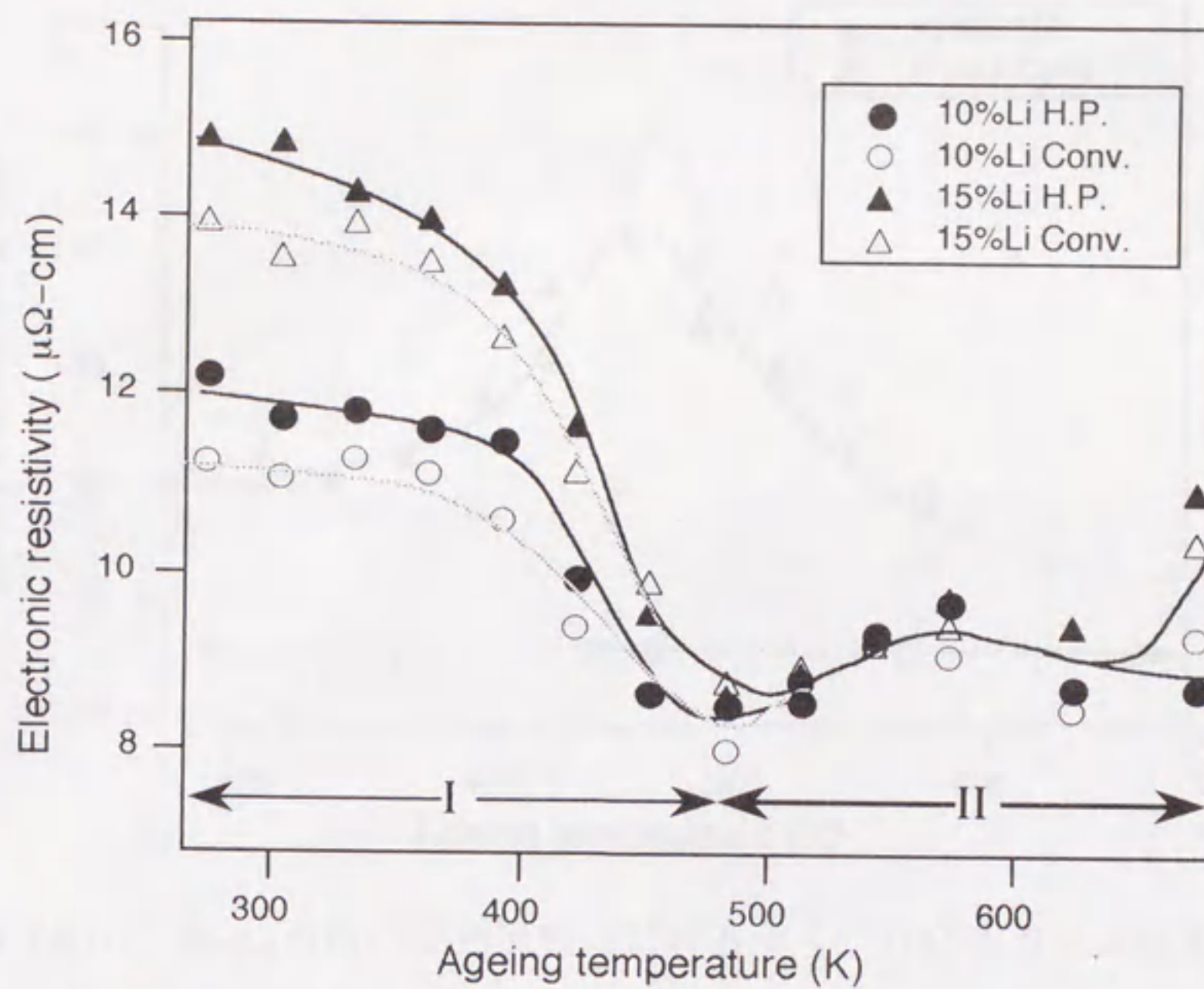


図4.23 Al-Li合金の時効過程における電気抵抗率の変化

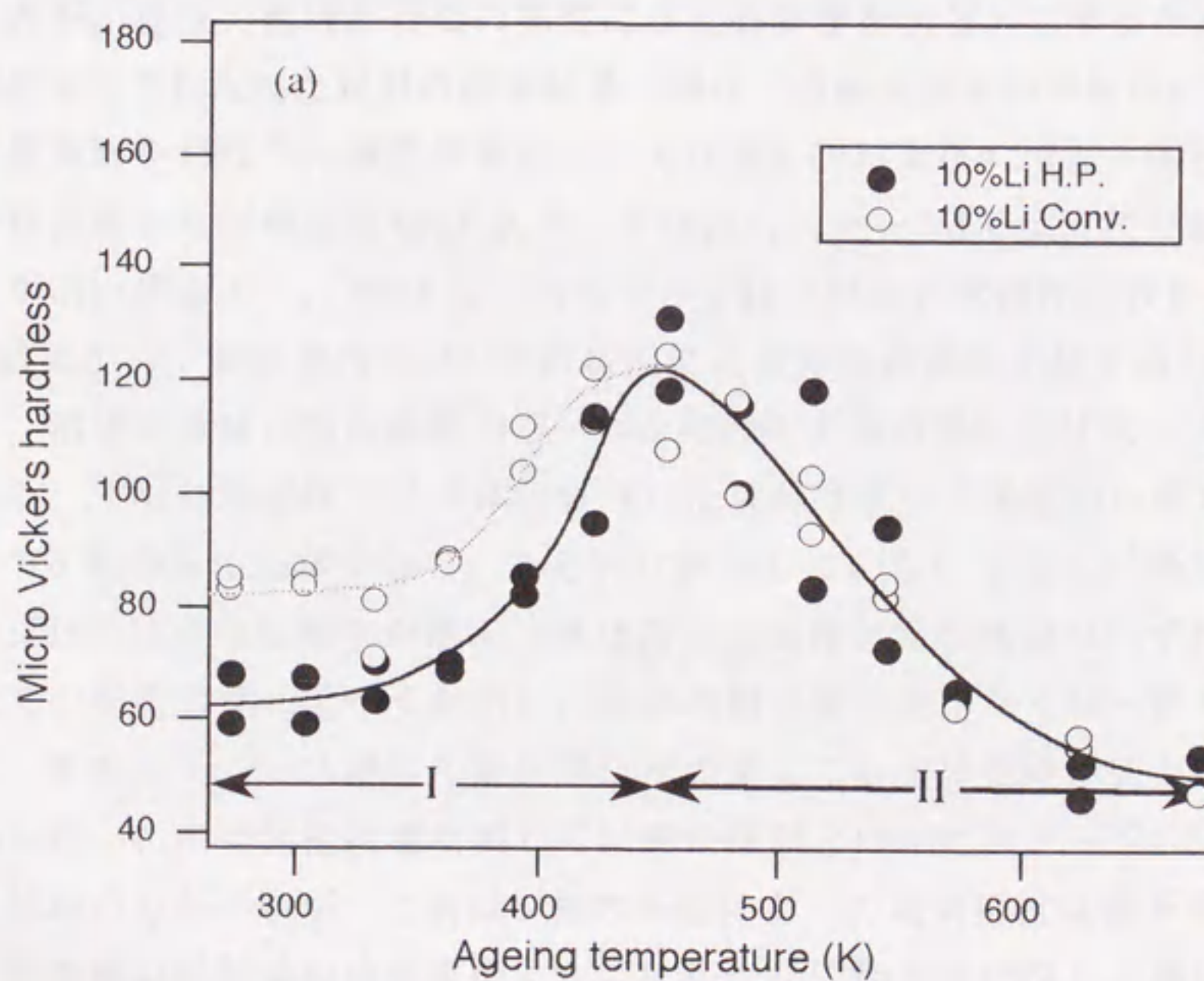


図4.24(a) Al-Li合金の時効過程におけるマイクロビッカース硬度の変化

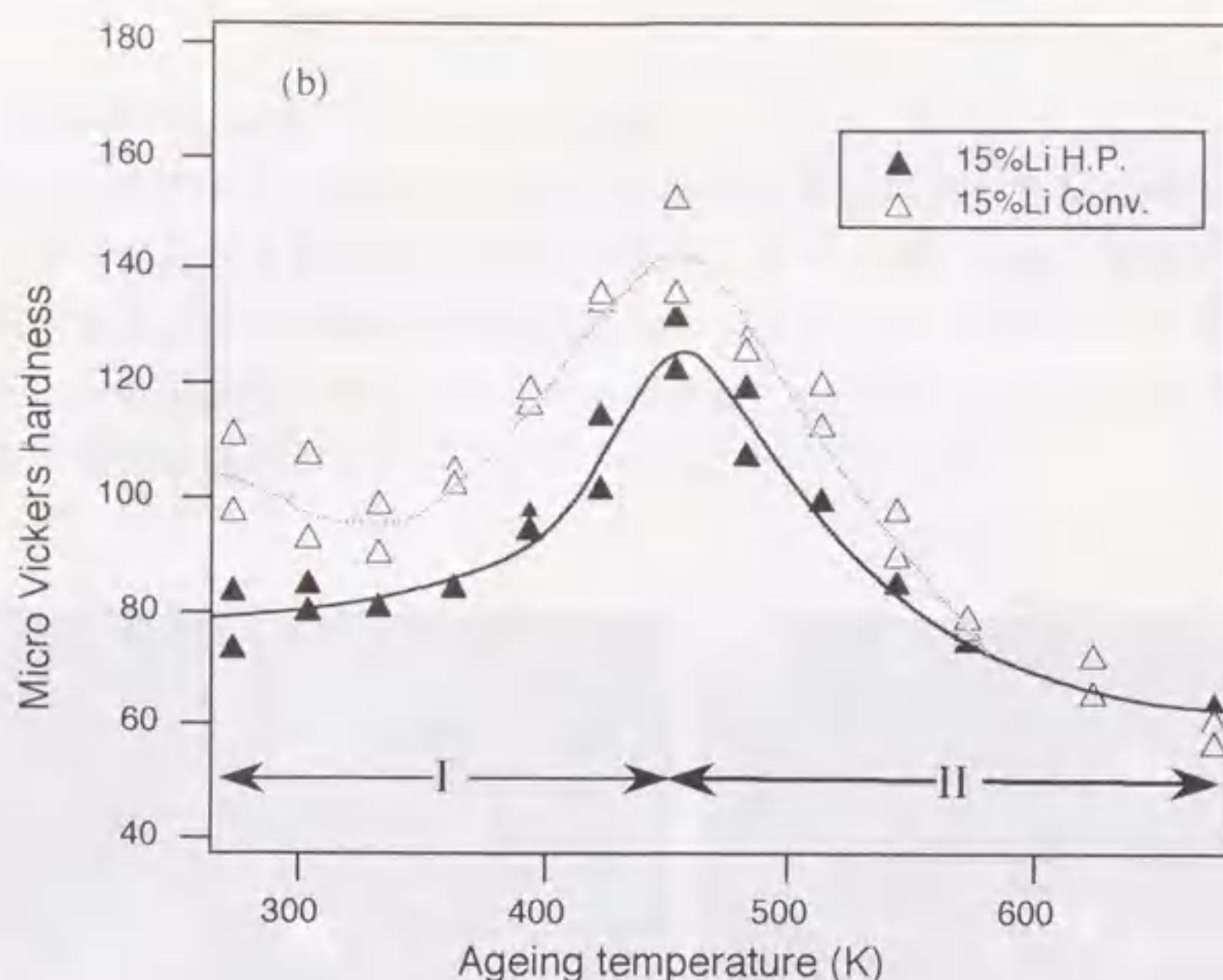


図4.24(b) Al-Li合金の時効過程におけるマイクロビッカース硬度の変化

4.4.4 時効過程での物性の変化と溶体化処理時の圧力効果

これまでは高圧下で溶体化処理した試料の時効回復過程での物性の変化に注目してきたが、高圧力処理が合金の物性に与える影響を明らかにするために、溶体化処理を常圧で行なった試料の測定結果（図中で点線が常圧の溶体化による試料）との比較考察を行なう。弾性係数については図4.19および4.20より明らかなように溶体化直後から回復温度450Kまで、すなわちステージIでは常圧で処理した試料の方が高い値をとり、480K以上のステージIIでは両者はほぼ一致している。

この結果から、時効過程では δ' 相の析出により弾性係数が上昇することを考慮すると、溶体化直後の弾性係数の違いが δ' 相の析出量の違いを反映していると考えられる。すなわち高圧下で溶体化処理した試料は常圧で通常の処理した試料と比較して δ' 相の析出量が少ない、あるいは析出していない可能性が考えられる。ステージIIではさらに時効が進んで高圧溶体化処理と常圧処理のいずれの試料とも常圧での平衡状態に近づくために、両者の測定値に差がなくなったものと考えられる。またビッカース硬度や電気抵抗率の測定でも溶体化時の圧力による差異は認められ、特に電気抵抗率に関しては弾性係数とは逆にステージIで常圧で処理した試料の方が小さいが、これは δ' 相の析出によって電気抵抗は低下することから、常圧処理の試料は溶体化直後にすでに完全な固溶体ではなく、高圧処理の試料と比較して δ' 相の析出量が多いことを弾性係数と同様に示唆している。

4.5 透過電子顕微鏡による δ' 相の観察

前節では弾性係数や電気抵抗率の測定から δ' 相の析出が合金の溶体化処理時の圧力によって抑制されている可能性があることを示唆したが、本節ではこれを直接検証するために行った電子顕微鏡観察の結果を示す。図4.25にAlおよびAl-10mol%Li合金を常圧で溶体化を行なった後に370K 18ksの時効処理を行なった試料の電子線回折図形を示す。

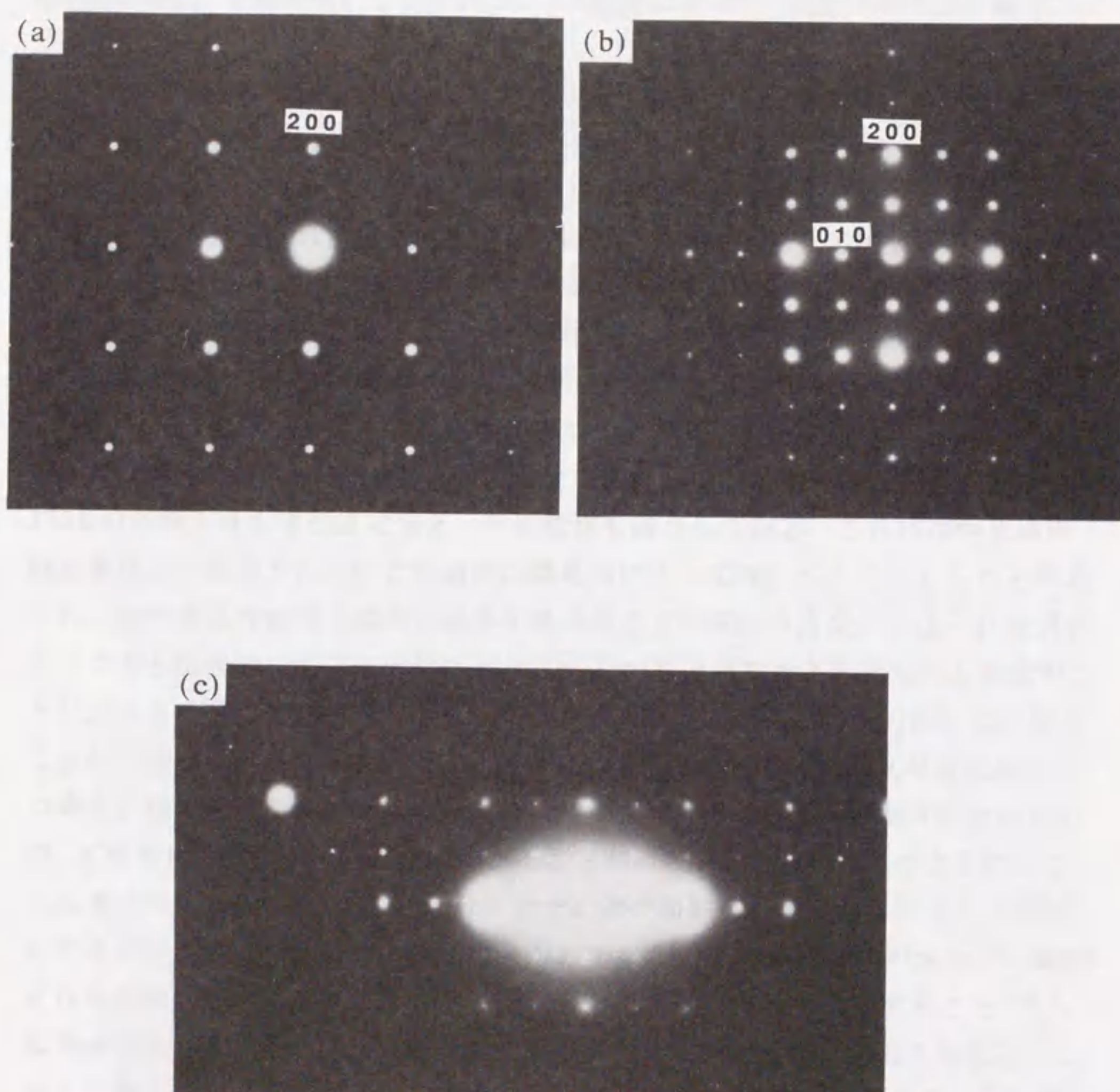


図4.25 (a)Alおよび、(b)Al-10mol%Li合金（常圧で溶体化後370K18ksアニール）の制限視野電子線回折図形。(c)はWeak Beam法による観察のため、試料を(b)の状態から100方向へ2°傾斜させた様子を示す。

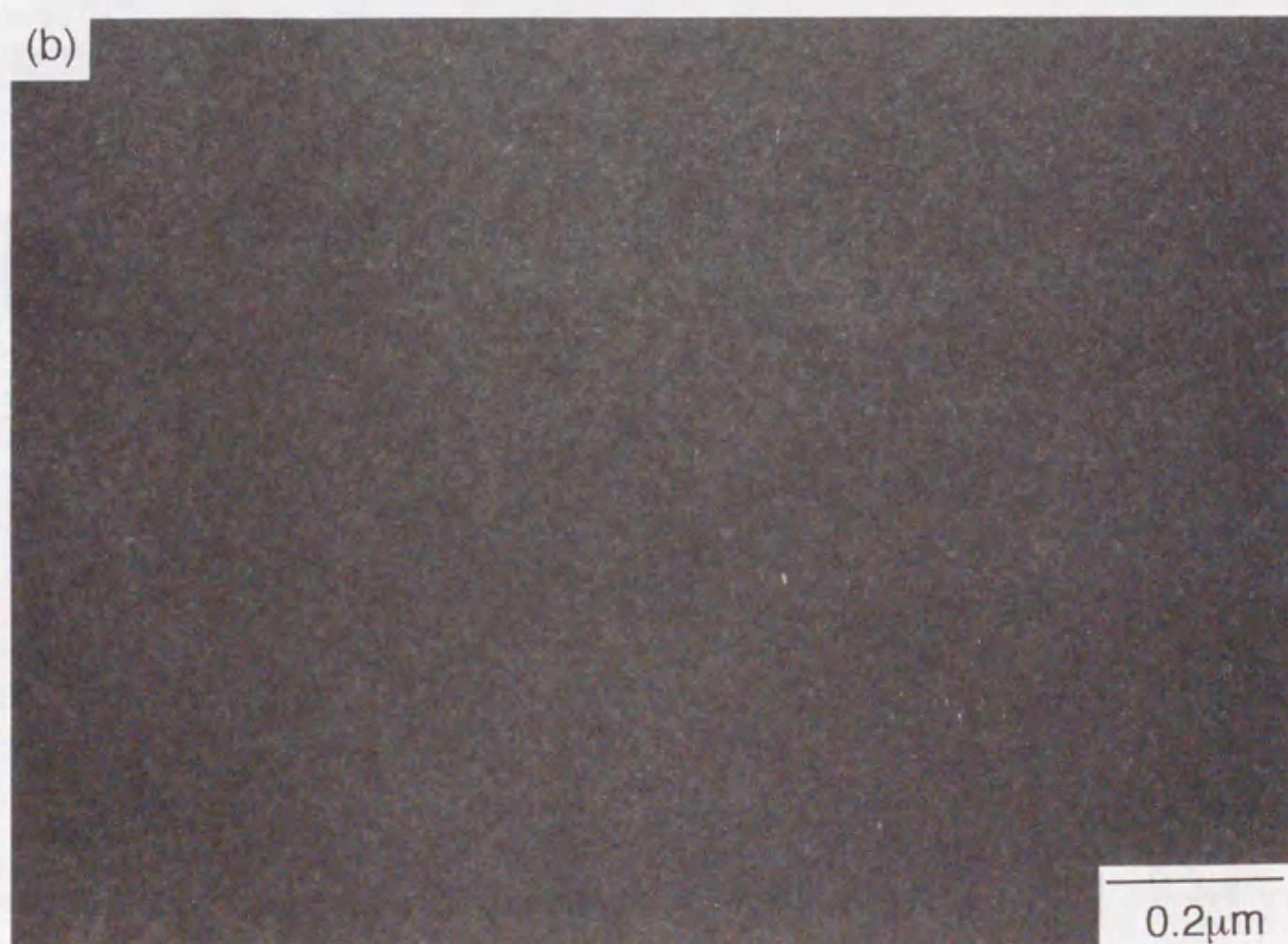
このようにAlではFCC格子からの回折スポットのみが現われているが、合金ではAlと同じスポット以外に δ' 相の析出により現われる禁制スポットがあることがわかる。本研究では δ' 相の析出により出現した禁制スポットを用い、これをWeak-Beam法により結像させて δ' 相の観察を行なった⁽⁸³⁾。

図4.26にAl-10mol%Liの、高压および常圧溶体化処理材、それぞれを320K、370Kおよび470Kでそれぞれ18ksの時効を行った試料のWeak-Beam法による暗視野像を示す。これらの観察条件は電子線の加速電圧は200kV、ビームの入射方向は200方向で、結像に用いた回折スポットの指数は(100)、試料傾斜角度は概ね2-3°である。

図よりいずれの試料も δ' 相が析出しており、溶体化直後の試料ではその大きさは数十nmと極めて微細である。また δ' 相は球状に析出しており析出が母相にコヒーレントに起こっていることがわかる。これらの析出した δ' 相の数や大きさを測定することで、 δ' 相がどの程度析出しているか判断することが出来る。図4.26で示した写真について δ' 相の直径と数密度の解析を行った結果を図4.27および図4.28に示す。このように高压処理材と常圧処理材では明らかに析出の状態が異なる。常圧処理材では溶体化直後から470Kの時効に至るまで析出物の数は減少する一方でその直径が大きくなってゆく。これに対して高压で溶体化処理を行った合金では溶体化直後から320K時効にかけて数が減少して粒径が増大するものの、370Kの時効では密度が逆に増え、平均粒径も減少している。これは溶体化処理時に高圧力で抑制されていた析出が時効処理によって遅れて起こったものと考えられ、溶体化処理直後では高压溶体化処理材の方が析出の密度が少なく粒径が小さいことと併せて、高压溶体化によって δ' 相の析出が抑制されたものと見做すことが出来る。ここでは δ' 相の体積分率を求めていないために定量的な評価は行うことが出来ないが、4.5節で示したような溶体化処理時の圧力の異なる試料間での時効初期における材料物性の差異は、完全には δ' 相の析出が抑制されないものの、 δ' 相析出の差異が直接の原因であることが明らかとなった。このようにして、これまでは第3元素の添加で行われてきた δ' 相の抑制が、合金を高圧力で溶体化することによっても可能であることがわかった。 δ' 相が高圧力の溶体化で抑制される原因については、高圧力下では合金の原子空孔濃度が減少すること⁽⁸⁴⁾、拡散速度が低下すること、 δ' 相が高压で不安定化することなどが考えられる。このうち熱力学的に考察すると δ' 相は固溶相に対して比容積がわずかではあるが小さく、高圧下ではむしろ安定化する可能性があるため、主な原因は原子空孔濃度の減少と拡散速度の低下であると判断される。



(a) Al-10mol%Li 5.4GPa高圧力溶体化処理・クエンチ



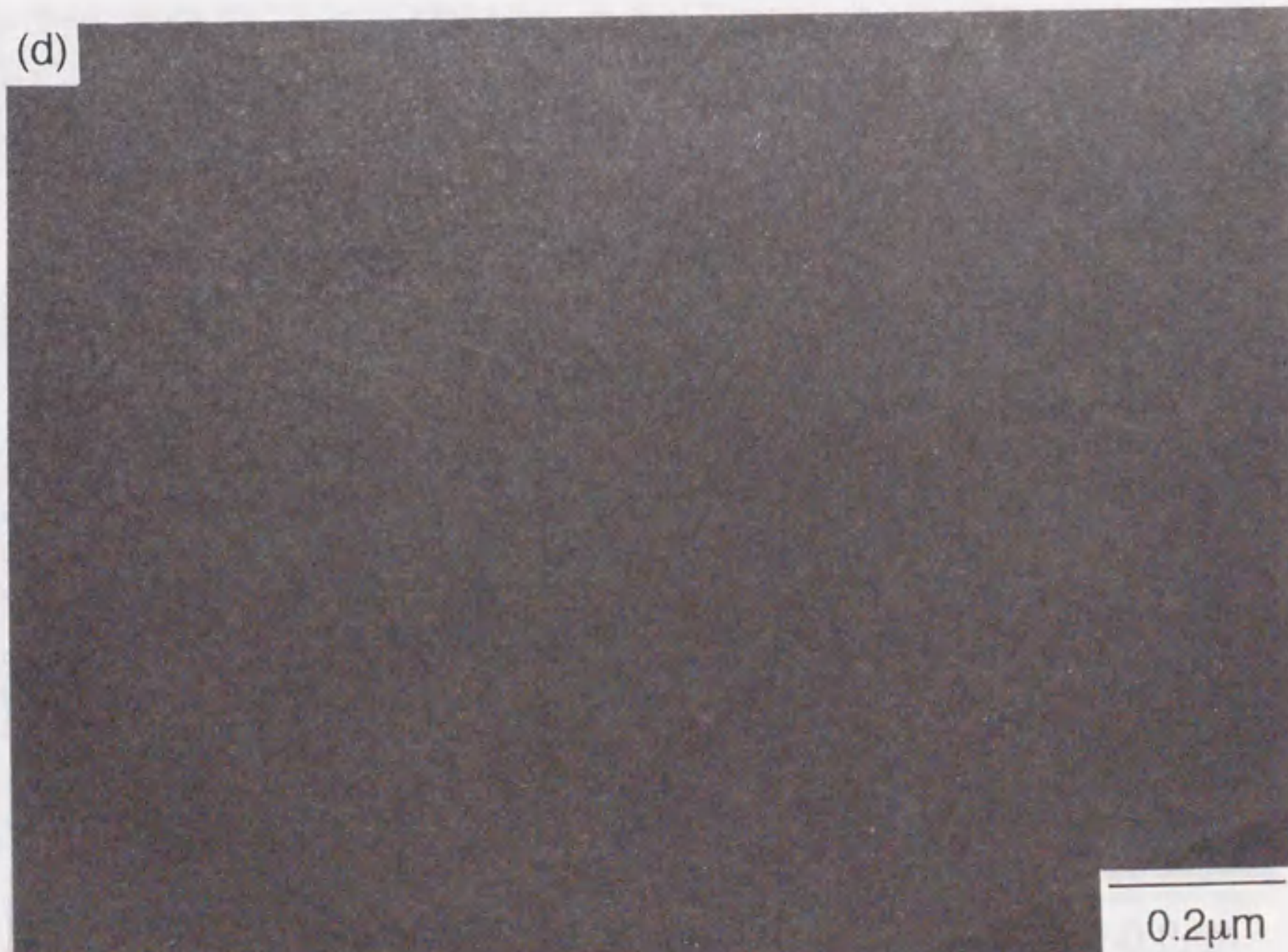
(b) Al-10mol%Li 通常溶体化処理・クエンチ

(c)



(c) Al-10mol%Li 5.4GPa高圧力溶体化処理・320K,18ksアニール

(d)



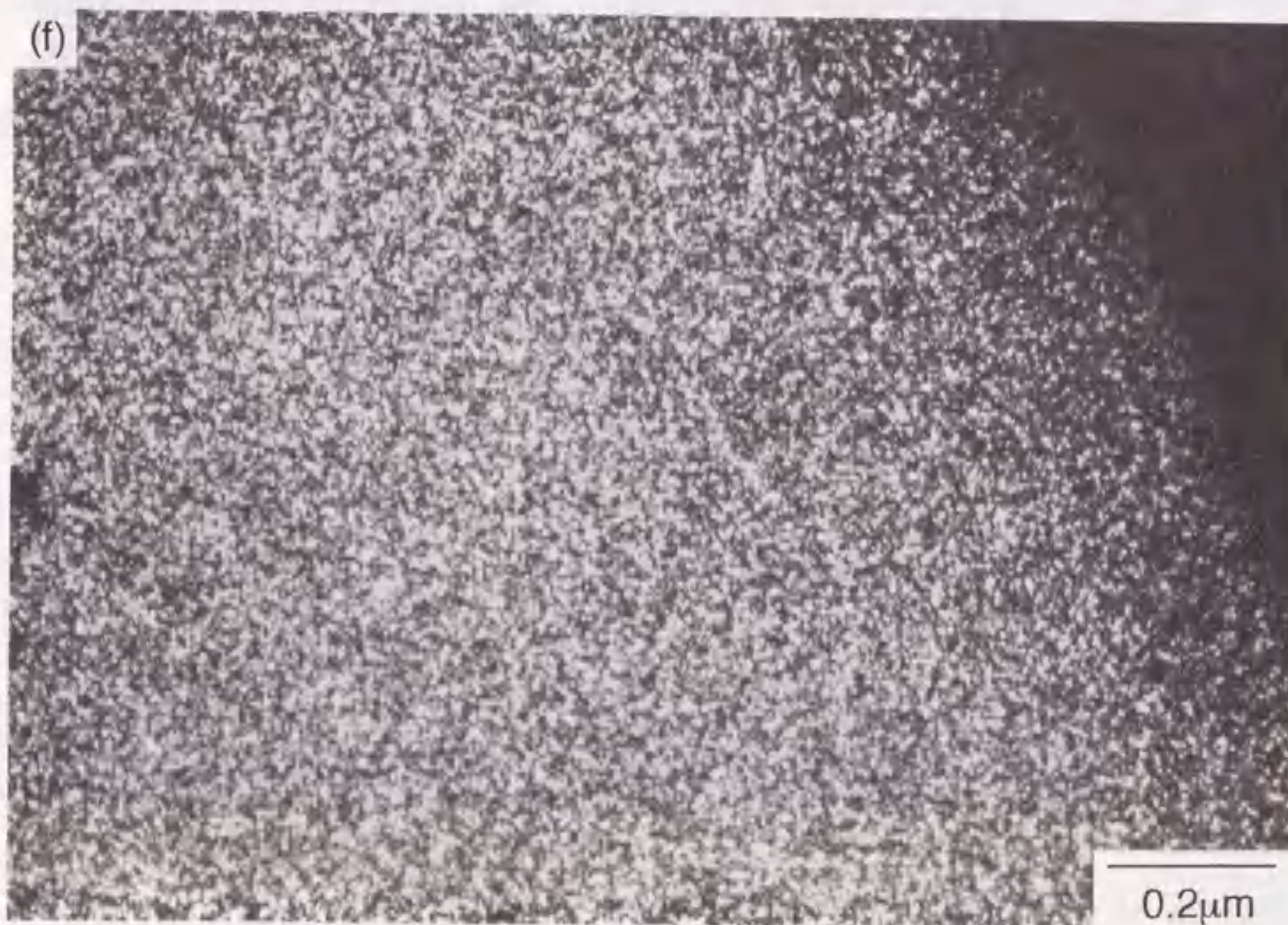
(d) Al-10mol%Li 通常溶体化処理・320K,18ksアニール

(e)

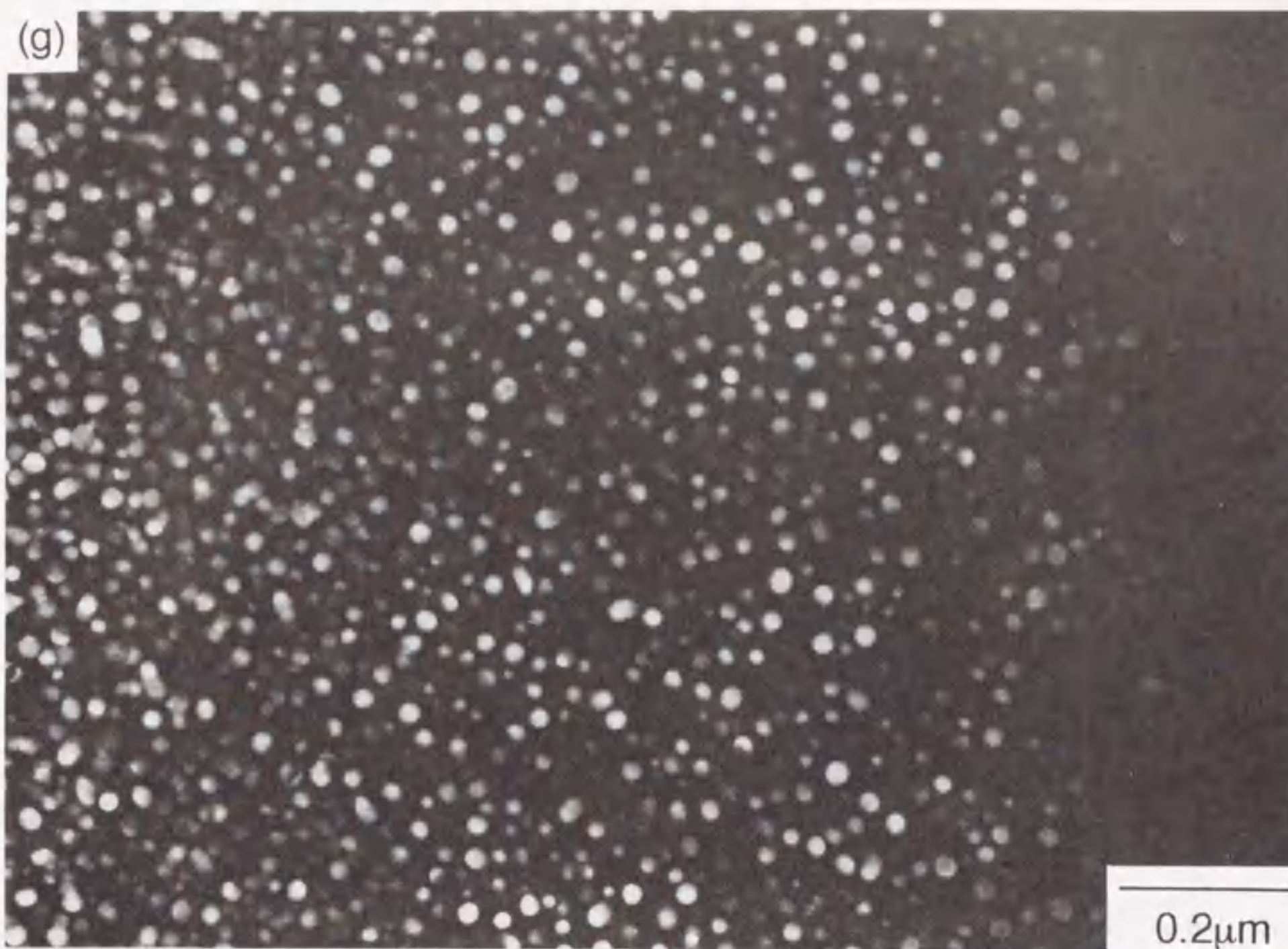


(e) Al-10mol%Li 5.4GPa高圧力溶体化処理・370K,18ksアニール

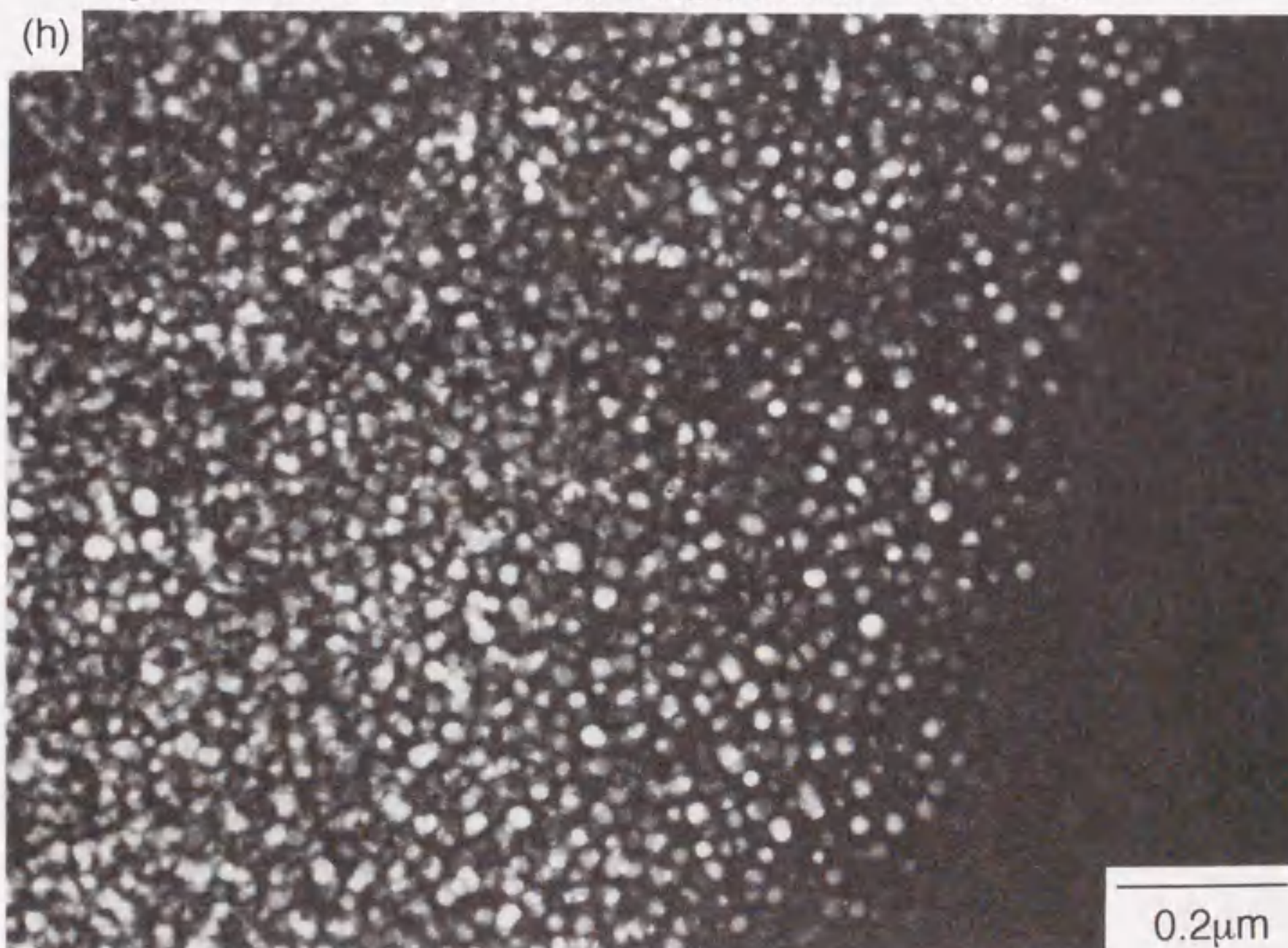
(f)



(f) Al-10mol%Li 通常溶体化処理・370K,18ksアニール



(g) Al-10mol%Li 5.4GPa高圧力溶体化処理・470K,18ksアニール



(f) Al-10mol%Li 通常溶体化処理・470K,18ksアニール

図4.27(a)-(h) Al-10mol%Li合金（高圧力処理・通常処理）のWeak Beam法による暗視野像。ビーム入射方向はすべて200方向である。

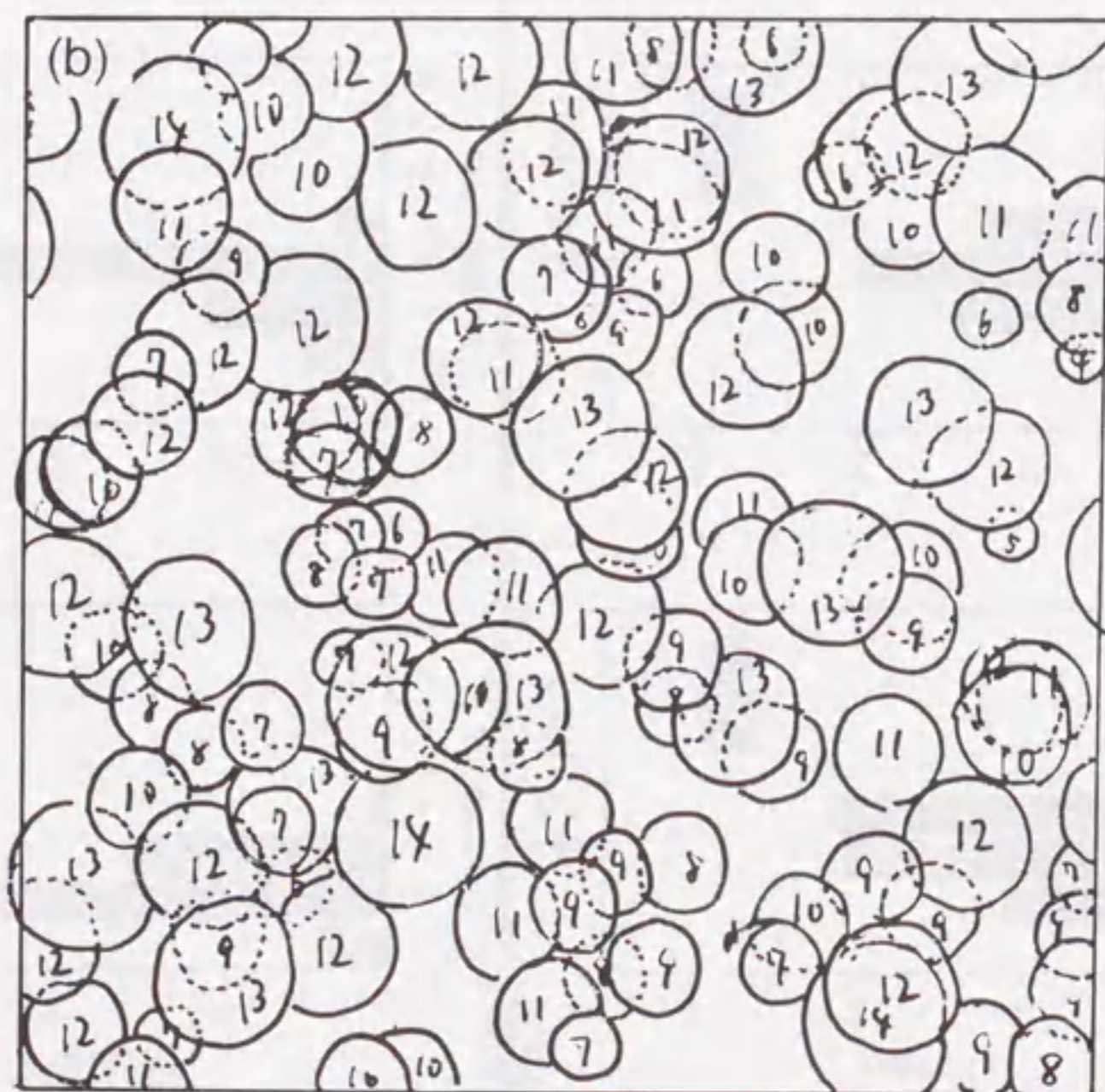
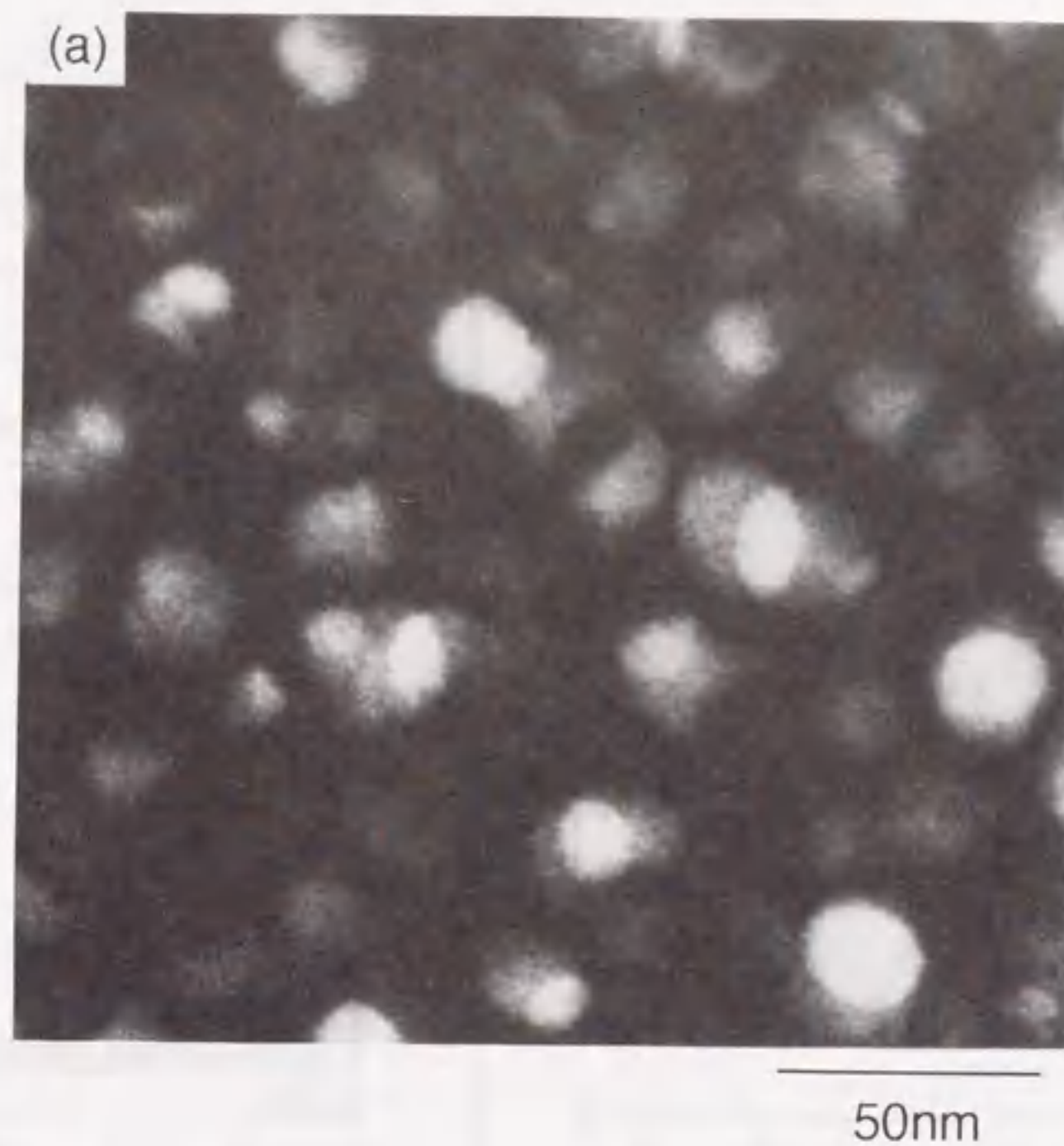


図4.28 Al-10mol%Li合金（高圧力溶体化処理・470K18ksアニール）のWeak Beam法による暗視野像における， d' 相の大きさと数密度の測定例．(b)は(a)の測定結果で，粒内の数字は写真上での粒の直径の測定値を表わしている．

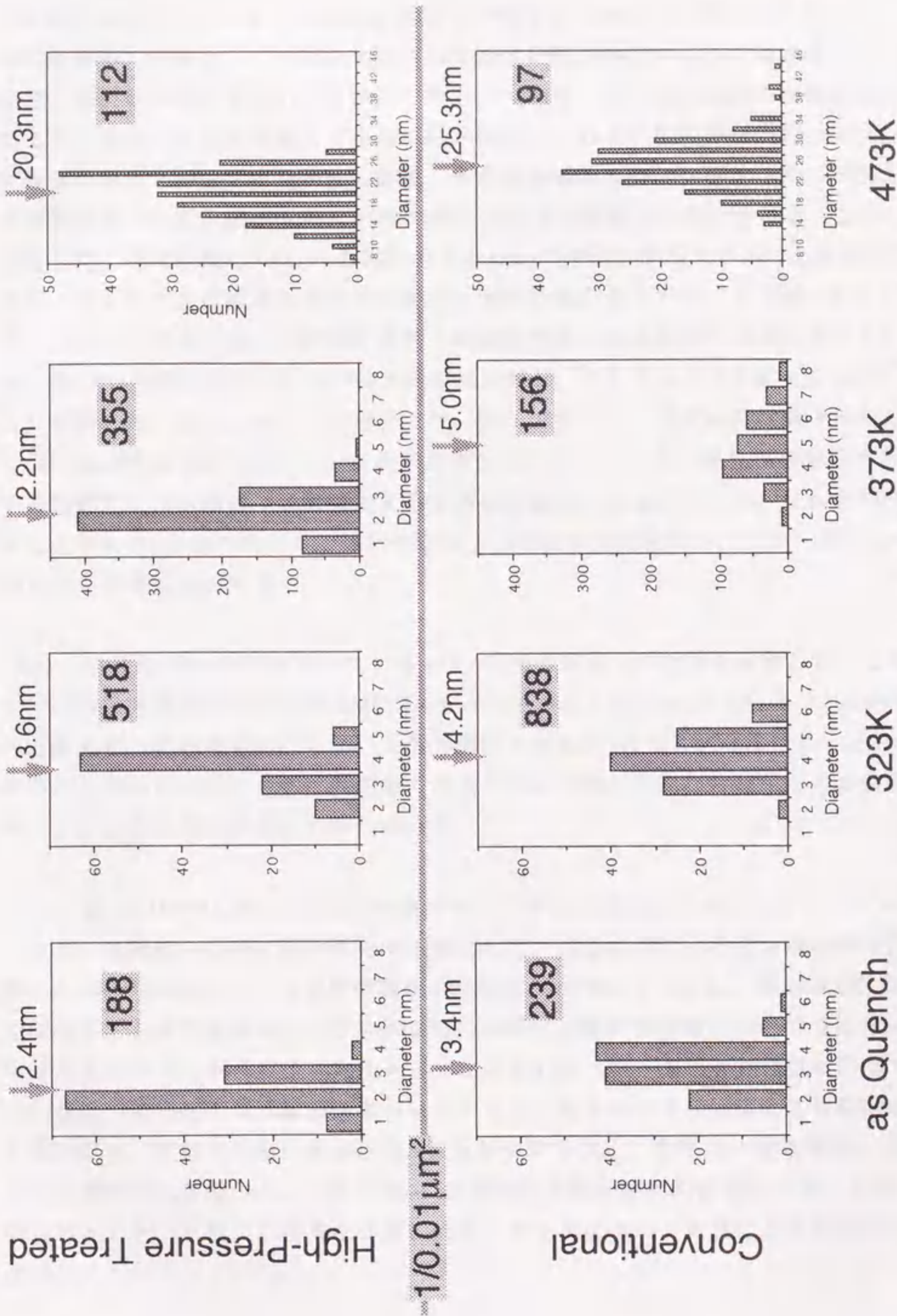


図4.27 Al-10mol%Li合金(高圧力処理・通常処理)の析出過程における d'相の密度と粒径の分布.

第5章 結 論

本論文は、ジュラルミンに代わる軽量で高剛性の合金として期待されるAl-Li合金の改質の一手法として、高圧力を用いた溶体化処理がどのような有効性を持つかを、材料科学的見地から明らかにしたものである。すなわち高圧力溶体化処理により、従来の手法と比較して多量にLiが固溶した合金の作製の可能性および、弾性係数をはじめとする諸物性の評価、さらに機械的性質に影響を与え、実用上の課題である中間析出相である δ' 相の高圧力による制御の可能性を探ることを目的とした。その結果、5.4GPaの高圧力下ではLiの固溶限が拡大することを見出し、得られた高Li濃度の過飽和固溶体の弾性係数が向上することを明らかにした。また、固溶量に対して縦弾性係数と体積弾性率の変化の傾向が逆になるという、他のAl合金には見られない特異性を見だし、これを高圧力X線回折実験により確認した。さらにその析出過程では、常圧で得られた通常処理材料と比較して高圧溶体化処理材では δ' 相の析出が抑制されていることを、弾性係数を始めとする諸物性及び透過電子顕微鏡による微細組織観察から見いだした。これらの研究によりAl-Li合金の高圧力溶体化処理の工学的な有効性を明かにした。以下に得られた結果を要約する。

(1) Al-Li合金のAl側について、その5.4GPaの高圧力状態図を作製した。この中でLiの最大固溶限は常圧(0.1MPa)の15mol%から、5.4GPaの高圧下で20mol%へと拡大することを見いだした。また同時に共晶温度も870Kから1070Kへと上昇することがわかった。さらに固溶限の増大の原因は熱力学的な考察から共晶温度の上昇によるものであることがわかった。

(2) 高圧力処理したAl-Li合金の弾性係数、密度、電気抵抗率およびマイクロピッカース硬度のLi濃度依存性を明らかにした。高圧処理による合金は縦弾性係数が0.69GPa/mol%Li、横弾性係数が0.28GPa/mol%Liで上昇し、通常の溶体化では得ることができないAl-17.5mol%Liの試料では縦弾性係数についての比弾性率がAlと比較して40%以上の向上を示すことがわかった。また弾性係数に関してはLi濃度の増加により体積弾性率が減少することを多モード共振法による測定から見だし、放射光を用いた高圧力X線回折実験で測定した圧力-容積関係による体積弾性率の評価から、これがAl-Li合金の本質的な弾性的性質であることを明らかにした。またこの特異な弾性的性質を電子論に基づく考察により定性的に説明した。

(3) 5.4GPaの高圧力下で溶体化処理をしたAl-10,15mol%Li過飽和固溶体の

等時時効過程における弾性係数、密度、電気抵抗率、マイクロビッカース硬度を測定した。弾性係数は10mol%Liの試料では333Kから483K、15mol%Liの試料では303Kから483Kにかけて上昇し、それぞれ483K、513Kから573Kにかけて低下した。これは試料のX線回折からそれぞれ δ' 相および δ 相の析出に対応することを確認した。また電気抵抗率やビッカース硬度も弾性係数の変化と同様の温度で変化し、 δ' 相および δ 相の析出に対応することがわかった。また、高圧力溶体化と通常の処理の試料の比較から時効初期には両者の弾性係数に明確な差異があり、その後時効が進むといずれの試料も常圧での平衡状態に近づくため両者の差異がなくなることを見いだした。さらにこれは高圧力により δ' 相の析出が抑制されているためであることを透過電子顕微鏡による観察結果から見いだした。

以下に各章で述べたことを要約する

第1章ではこれまでにAl-Li合金の開発改良に関して行なわれてきた研究を概観し、合金の特性を向上させるためにはLiの固溶量を増大させること、中間析出相である δ' 相の析出を制御することが重要であることを示した。そして合金処理の中で高圧力処理がどのような有効性を持つかについてこれまでの研究を概観し、本研究のAl-Li合金の高圧力処理において期待される有効性を明らかにした。

第2章では熱力学的考察により圧力が合金の平衡状態をどのように変化させるかについて定式化を行なうと共に、Al-Li合金の平衡状態の高圧力による変化を予測した。また弾性係数の持つ工学的かつ物理的重要性を指摘し、連続立方体における定義や電子論による計算法、測定方法を列挙した。そして合金化が弾性係数に及ぼす影響について固溶体と二相分離の場合に分けて解説した。

第3章では本研究で使用した圧力装置を概説し、弾性係数等の物性測定法や等時時効実験の熱処理の方法などを解説した。またこれまでに透過電子顕微鏡観察では例がない高圧処理材料の観察のために、バルク試料から観察用試料を作製する方法を詳細に説明した。

第4章では本研究を通じて得られた結果を順次列挙し、それぞれに考察を加えた。はじめにAl-Li合金の5.4GPaでの高圧力状態図を示し、以下高圧力で溶体化処理を行なった合金の弾性係数のLi濃度依存性、これが縦弾性係数と体積弾性率では逆の傾向を持つこと、室温から極低温までの弾性係数の変化をそれぞれ明らかにした。体積弾性率は電子論に基づく考察から、その特異な挙動の原因について説明を試みた。後半では溶体化処理材の時効過程での弾性係数の変化を明らかにし、

参考文献

- (1) Encyc. Britanica, **1**, (Encyc. Britanica Inc., 1964), 696.
- (2) 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実, 日本金属学会会報, **23-3**(1984), 172.
- (3) J. M. Martin, Ann. Rev. Mat. Sci., **18**(1988), 101.
- (4) T. H. Sanders and E. A. Starke, eds., Aluminum-Lithium Alloys. Proc. 1st Int. Aluminum-Lithium Conf. (Warrendale, TMS-AIME, 1981).
- (5) E. A. Starke and T. H. Sanders, eds., Aluminum-Lithium Alloys II. Proc. 2nd Int. Aluminum-Lithium Conf. (Warrendale, TMS-AIME 1984).
- (6) C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, eds., Aluminum-Lithium Alloys III. Proc. 3rd Int. Aluminum-Lithium Conf. (Institute of Metals, London, 1986).
- (7) G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, eds., Proc. 4th Int. Aluminum-Lithium Conf. (Les Editions de Physique, France, 1987).
- (8) T. H. Sanders and E. A. Starke, eds., Proc. 5th Int. Aluminum-Lithium Conf. (Mater. Component Engineering Pub., Birmingham, 1989).
- (9) B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdale, J. Mat. Sci., **17**(1982), 461.
- (10) A. G. Fox and R. M. Fischer, J. Mat. Sci. Lett., **7**(1988), 301.
- (11) J. M. Silcock, J. Inst. Metals, **88**(1960), 357.
- (12) D. B. Williams and J. W. Edington, Met. Sci. J., **9**(1975), 529.
- (13) T. H. Sanders, Jr, E. A. Ludwiczak and R. R. Sawtell, Mat. Sci. Eng., **43**(1980), 247.
- (14) D. Webster, G. Wald and W. S. Cremens, Metall. Trans., **12A**(1981), 1495.
- (15) K. K. Sankaran and N. J. Grant, Mat. Sci. Eng., **44**(1980), 213.
- (16) F. H. Samuel and G. Chmpier, J. Mat. Sci., **22**(1987), 3851.
- (17) B. A. Aref'ev, M. M. Kamalov, V. V. Kulechov, M. M. Myshlyaev and V. M. Panovko, Sov. Phys. Dokl., **35**(1990), 82.
- (18) M. Lieblich and M. Torralba, J. Mat. Sci., **26**(1991), 4361.
- (19) P. J. Gregson and H. M. Flower, Acta Metall., **33**(1985), 527.
- (20) M. Kanno and Bin-Lung Ou, Scripta Metall. Mater., **24**(1990), 1995.
- (21) A. L. Berezina, V. A. Volkov, S. V. Ivanov, N. I. Kolovnev and K. V. Chuistov, Phys. Met. Metall., **71**(1991), 167.
- (22) P. W. Bridgman: Collected Experimental Papers, Harvard Univ. Proc., Am. Acad. Art. Sci. **76**(1945), 1.
- (23) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Nature, **176**(1955), 51.

- (24)H. T. Hall, Rev. Sci Instrum., **29**(1958), 267.
- (25)E. G. Lloyd, U. O. Hultton and D. P. Johnson, J. Res. Nat. Bur. Stand., **C63**(1959), 59.
- (26)J. Ohsugi, K. Shimizu, K. Inoue and K. Yasunami, Rev. Phys. Chem. Jpn., **34**(1964), 1.
- (27)H. Mii, M. Senoo and I. Fujishiro, Jpn. J. Appl. Phys., **15**(1976), 777.
- (28)妹尾允史, 松室昭仁, 材料, **37**(1987), 20.
- (29)妹尾允史, 林 武文, 日本機械学会論文集, **53**-493, A(1988), 1762.
- (30)松室昭仁, 近藤 巖, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **56**-523, A(1990), 453.
- (31)M. Senoo, T. Nishimura, I. Kondo and K. Miyashita, Bull. JSME., **28**(1985), 1805.
- (32)藤永保夫, 固体物理, **26**-6(1990), 365.
- (33)H. Mii, I. Fujishiro and M. Senoo, Memo. Fac. Eng. Nagoya Univ., **28**(1976), 191.
- (34)妹尾允史, 塑性と加工, **27**(1986), 464.
- (35)V. F. Degtyareva, G. V. Chipenko, I. T. Belash, O. I. Barkarov and E. G. Ponyatovski, Phys. Stat. Sol. (a), **89**(1985), K127.
- (36)V. V. Brazhkin et al. J. Phys. Condens. Matter, **5**(1993), 5933.
- (37)田畑耕一, 服部賢二, 松室昭仁, 妹尾允史, 第32回高压討論会要旨集, (1991), 442.
- (38)M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Fujikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **15**(1976), 871.
- (39)M. Senoo, H. Mii, I. Fujishir and T. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **12**(1973), 1621.
- (40) M. Takagi and Y. Kawamura, Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 415.
- (41)松室昭仁, 加藤健治, 塚本 浩, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **59**-560(1993), 1110.
- (42)松室昭仁, 加藤健治, 竹内恒博, 日本機械学会論文集, **59**-566(1993), 2338.
- (43)N. Kawahara, H. Enami, Y. Kitoh, T. Shinohara, S. Kawabata, H. Hoshizaki, A. Matsumuro and T. Imura, Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989), 615.
- (44)簗村 茂 編 ” 実験物理学講座18—超高压”, (共立出版, 1988)
- (45)R. A. Swalin, 上原邦雄, 笠原英志, 佐田登志夫, 篠崎 簗, 中山一雄, 花田桂一, 水野万亀雄, 吉川弘之 訳, ” 固体の熱力学”, (コロナ社, 1965)

- (46)妹尾允史, "新素材プロセス総合技術", (RDプランニング社, 1987) 1044.
- (47)M. W. Zemansky, "Heat" *In* Am. Inst. Phys. Handbook., ed. D. E. Gray, (Newyork, McGraw Hill, 1972), 4-1-4-342.
- (48)A. Schneider and G. Heymer, "Phenomena Accompanying Solid-Liquid Transformations of Metals and Alloys" *In* The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compuunds, **1** (London, Her Majesty's Stationary, 1959)
- (49)金子武次郎, 三浦成人, 日本金属学会報, **8**(1969), 473.
- (50)W. A. Harrison "Pseudopotentials in the Thoery of Metals", (New York, Benjamin Inc., 1966)
- (51)V. Heine and W. Weaire, "Solid State Physics" Vol. **24**, (New York, 1970)
- (52)妹尾允史, 藤城郁哉, 平野元久, 日本機械学会論文集, **50**-452, A(1984), 744.
- (53)R. G. Dendrea and N. W. Ashcroft, Phys. Rev., B, **32**-10(1985), 6936.
- (54)妹尾允史, 西村 融, 平野元久, 日本機械学会論文集, **50**-451, A(1984), 440.
- (55)松室昭仁, 村田浩一, 酒井克彦, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **57**-536, A(1991), 242.
- (56) W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik", (Teubner, 1928)
- (57)A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech., **9**(1929), 49.
- (58)妹尾允史, 松室昭仁, 日本機械学会論文集, **54**-499, A(1988), 466.
- (59)秋本俊一, 超高压高温実験と地球深部物質, 岩波講座地球科学2, 地球の物質科学I, 秋本俊一, 水谷 仁 編, (岩波書店, 1978)
- (60)A. Matsumuro, M. Kobayashi, T. Kikegawa and M. Senoo, Jpn. J. Appl. Phys. **68**-6 (1990), 2719.
- (61)D. L. Decker, J. Appl. Phys., **42**-8 (1971), 3239.
- (62)A. J. McAllister and J. L. Murray,, "Binary Alloy Phase Diagrams", eds. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, Vol. **1** (American Society for Metals, Metals Park, OH., 1986), 128.
- (63)松室昭仁, 酒井克彦, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **58**-551, A(1992), 202.
- (64)酒井克彦, 松室昭仁, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **59**-568, A(1993), 2915.

- (65) B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", (Massachusetts, Addison-Wesley Pub., 1964), 324.
- (66) 植田洋史, 松井昭彦, 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実, 軽金属学会 研究部会報告集, 21(1989), 47.
- (67) B. Noble and G. E. Thompson, *Met. Sci.*, **5**(1971), 114.
- (68) S. F. Baumann and D. B. Williams, *Metall. Trans.*, **16A**(1985), 1203.
- (69) W. A. Cassada, G. J. Shiflet and W. A. Jesser, *Acta Metall. Mater.*, **40-9**(1992), 2101.
- (70) G. Schmitz and P. Haasen, *Acta Metall. Mater.*, **40-9**(1992), 2209.
- (71) Michael J. Mehl, *Phys. Rev. B*, **47-5** (1993), 2493.
- (72) K. Hoshino and W. H. Young, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**(1986), 1659.
- (73) H. J. Axon and W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc.*, **A193**(1948), 1.
- (74) A. Matsumuro, T. Nagasaka and M. Senoo, *JSME Int. J. Ser. I*, **36-2**(1992), 220.
- (75) 妹尾允史, 松室昭仁, 日本機械学会論文集, **51-462**, A(1985), 473.
- (76) A. Matsumuro, K. Sakai and M. Senoo, *J. Mat. Sci.* in print.
- (77) 酒井克彦, 松室昭仁, 妹尾允史, 日本機械学論文集, **60-570**, A(1994), 印刷中.
- (78) L. F. Mondolfo, "Aluminum Alloys: Structure and Properties", (London, Butterworths, 1976), 308.
- (79) 比企能夫, "弾性・非弾性", (共立出版, 1972)
- (80) 日本機械学会 編, "技術資料・金属材料の弾性係数", (日本機械学会, 1980)
- (81) C. Kittel, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎 訳, "固体物理学入門上", (丸善, 1988)
- (82) 花村榮一, "固体物理学", (裳華房, 1988)
- (83) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson D. W. Pashley and M. J. Whelan, 諸住正太郎 訳, "透過電子顕微鏡法", (コロナ社, 1974)
- (84) M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Takeuchi., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12-10**(1973), 1621

謝 辞

本研究の遂行に際し、終始懇切な御指導、御鞭撻をいただきました名古屋大学 松室昭仁 氏に謹んで感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり有益なご教示と注意深いご検討を賜りました、名古屋大学 神谷紀生 教授、田中啓介 教授、村上澄男 教授、ならびに山口勝美 教授に、厚く感謝の意を表します。

研究の進行の過程で多くの御意見と御教示を頂きました三重大学 妹尾允史 教授に深く感謝の意を表します。また試料および実験装置の作製で多大なご助力を頂きました名古屋大学 正中康博 氏に厚く御礼を申し上げます。

合金の状態図作製に関して、御指導を頂きました名古屋大学 澤本 紘 助教授ならびに名古屋大学 水谷宇一郎 教授に深く感謝を致します。またX線回折装置の使用に当たり御協力を頂きました、当時名古屋大学 近藤 忠 氏に厚く御礼を申し上げます。

高圧力X線回折実験に際して、御指導、御協力を頂きました高エネルギー物理学研究所 亀卦川卓美 氏ならびに日本原子力研究所 浦川 啓 氏に深く感謝いたします。また実験に御協力を頂きました、当時の名古屋大学大学院生 鈴木晴視 君、田畑耕一 君、加藤健治 君、小山昌喜 君、竹内恒博 君、上原健裕 君、塚本 浩 君に御礼を申し上げます。

透過電子顕微鏡観察に当たり、御指導を頂きました名古屋大学 荒井重勇 氏、桐谷道雄 教授、三重大学 高橋 裕 氏ならびに京都大学 奥田浩司 氏に感謝を致します。

本研究を遂行するに当たり、温かい御支援を頂きました大同工業大学 近藤 巖 氏、日本電装株式会社 基礎研究所 川原伸章 氏、三重大学 鈴木泰之 助教授ならびに三重大学 小竹茂夫 氏に御礼を申し上げます。

本研究は名古屋大学工学部 機械情報システム学科 機械情報処理講座 超高圧力高温実験室で遂行されました。本研究を進めるに当たり御協力を頂きました藤田准司 君ら、実験室の諸氏に感謝します。

最後に本論文をまとめるにあたり、種々の御支援を賜った方々に深く謝意を表します。

平成6年1月

本論文はMacintosh SE/30, Macintosh SEパーソナルコンピュータおよびDesk Writerプリンタを使用して作製しました。ソフトウェアにはEGWord, マックドローII, Claris CAD, IGOR, Cricket Graph, Microsoft Excel, Expressionist Liteを使用し、印字には本明朝, Times, Helvetica, New York, GenevaおよびΣψμβoλ(Symbol)のTrueTypeフォントを使用しました。



